

Abhandlungen über Elektrizität und Licht
Theodor Grothuss, Robert Thomas Diedrich Luther, Arthur Oettingen
Digitized by Google

OSTWALDS KLASSIKER

DER

EXA EN

Es s

Nr. 1. H —.80.

» 2. C. n ver- kehr n An- ziehu gerin. 2. Aufl

» 6. E. H. W lauf d. Blutes us 1.—.

» 8. A. Avoga 311 u. 18 4.) H. 1.20.

» 9. G. H. Hess, rausg. von W. O

» 10. F. Neum elektr. Ström).

» 11. Galile neue W guren. Au 3.—.

» 13. Co smus. (17 Mit 14

» 19. Über die Anzieh. homogener Ellipsoide, Abhandlungen von **Laplace** (1782), **Ivory** (1809), **Gauss** (1813), **Chasles** (1838) und **Dirichlet** (1839). Herausgegeben von A. Wangerin. (118 S.) ℳ 2.—.

» 21. **W. Hittorf,** Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853—1859.) I. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. 2., erweiterte Auflage. (115 S.) ℳ 1.60.

» 23. —— —— II. Hälfte. Mit 1 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. 2., durchgesehene Auflage. (142 S.) ℳ 1.50.

» 24. **Galileo Galilei,** Unterredungen und mathem. Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige usw. (1638.) 3. u. 4. Tag mit 90 Textfig. Aus d. Italien. und Latein. übersetzt und hersausgegeben von A. v. Oettingen. II. Auflage. (141 S.) ℳ 2.—.

» 25. —— —— Anhang zum 3. und 4. Tag, 5. und 6. Tag mit 23 Textfiguren. Aus dem Italien. u. Latein. übersetzt u. herausgegeben von A. v. Oettingen. (66 S.) ℳ 1.20.

Nr. 31. **Lambert**, Photometrie. (1760.) Deutsch herausg. v. E. Anding. I. Heft: Theil I. u. II. Mit 35 Textfiguren. (135 S.) ℳ 2.—.

» 32. —— —— II. Heft: Theil III, IV und V. Mit 32 Textfig. (112 S.) ℳ 1.60.

» 33. —— —— III. Heft: Theil VI und VII. — Anmerkungen. Mit 8 Textfiguren. (172 S.) ℳ 2.50.

» 34. **R. Bunsen** und **H. E. Roscoe**, Photochemische Untersuchungen. (1855—1859.) I. Hälfte. Herausgegeben von W. Ostwald. Mit 13 Textfiguren. (96 S.) ℳ 1.50.

» 36. **F. Neumann**, Theorie inducirter elektr. Ströme. (1847.) Herausg. von C. Neumann. Mit 10 Textfiguren. (96 S.) ℳ 1.50.

» 37. **S. Carnot**, Bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen. (1824.) Übersetzt u. herausg. von W. Ostwald. Mit 5 Textfiguren. (72 S.) ℳ 1.20.

» 40. **A. L. Lavosier** u. **P. S. de Laplace**, Zwei Abhandlungen über die Wärme. (Aus d. Jahren 1780 u. 1784.) Herausgeg. von J. Rosenthal. Mit 13 Textfiguren. (74 S.) ℳ 1.20.

» 42. **A. v. Humboldt** u. **J. F. Gay-Lussac**, Abhandl. über d. Volumgesetz gasförm. Verbindgn. 1805—1808. Herausgegeben v. W. Ostwald. (42 S.) ℳ —.60.

» 44. Das Ausdehnungsgesetz der Gase. Abhandlungen von **Gay-Lussac, Dalton, Dulong** u. **Petit, Rudberg, Magnus, Regnault.** (1805-1842.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 33 Textfig. (212 S.) ℳ 3.—.

» 45. **Humphry Davy**, Elektrochemische Untersuchungen. Vorgelesen in d. königl. Societät zu London als Bakerian Lecture am 20. Nov. 1806 und am 19. Nov. 1807. Herausgeg. von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (92 S.) ℳ 1.20.

» 52. **Aloisius Galvani**, Kräfte der Elektricität bei der Muskelbewegung. (1791.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit 21 Figuren auf 4 Tafeln. (76 S.) ℳ 1.40.

» 53. **C. F. Gauss**, Die Intensität der erdmagnetischen Kraft auf absolutes Maß zurückgeführt. Herausg. von E. Dorn. (62 S.) ℳ 1.—.

» 56. **Ch. Blagden**, Überkaltung und Gefrierpunktserniedrigung. (1788.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. (49 S.) ℳ —.80.

» 57. **Fahrenheit, Réaumur, Celsius**, Thermometrie. (1724, 1730 bis 1733, 1742.) Herausgeg. von A. v. Oettingen. Mit 17 Textfig. (140 S.) ℳ 2.40.

» 59. **Otto von Guericke**, Neue »Magdeburgische« Versuche über den leeren Raum. (1672.) Aus dem Lateinischen übersetzt und herausgegeben von Friedrich Dannemann. Mit 15 Textfiguren. (116 S.) ℳ 2.—.

» 61. **G. Green**, Ein Versuch, die mathemat. Analysis auf die Theorien der Elektricität u. des Magnetismus anzuwenden. (1828.) Herausg. von A. v. Oettingen und A. Wangerin. (140 S.) ℳ 1.80.

» 63. **Hans Christian Oersted** und **Thomas Johann Seebeck**, Zur Entdeckung des Elektromagnetismus. (1820—1821.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit 30 Textfiguren. (83 S.) ℳ 1.40.

» 69. **James Clerk Maxwell**, Über Faradays Kraftlinien. (1855 und 1856.) Herausgegeben von L. Boltzmann. (130 S.) ℳ 2.—.

» 70. **Th. J. Seebeck**, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz. (1822—1823.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit 33 Textfiguren. (120 S.) ℳ 2.—.



Theod Grotthuss

Lux lucet in Tenebris, quamvis nihil obscurius Luce!

Abhandlungen
über
Elektrizität und Licht

Von

Theodor von Grotthuß.

Herausgegeben

von

R. Luther und A. v. Oettingen.

Mit einem Bildnis und 5 Figuren im Text.

Leipzig
Verlag von Wilhelm Engelmann
1906.

Die Zersetzung des Wassers und der in ihm gelösten Körper durch galvanische Elektrizität[1]).

Von

Theodor v. Grotthuß.

Erstes Kapitel. Wirkung der galvanischen Elektrizität auf einige in Wasser gelöste Stoffe.

1. Ohne mich bei der Erörterung einer Menge Hypothesen aufzuhalten, die zur Erklärung der Zersetzung des Wassers durch den elektromotorischen Apparat erdacht worden sind, werde ich eine allgemeine Theorie der Zersetzung der Flüssigkeiten durch galvanische Elektrizität mitteilen, die mir ihre Wirkungen auf eine einfache und befriedigende Erklärung zurückzuführen scheint. Ich bin durch folgende Beobachtungen auf diese Theorie geführt worden.

2. Läßt man durch eine gesättigte Metallsalzlösung einen Strom galvanischer Elektrizität fließen, dessen Intensität der von der Flüssigkeit zwischen den Enden der Leitungsdrähte eingenommenen Strecke proportional ist, so beobachtet man merkwürdige Erscheinungen, die selbst für den, der sich in ihre Ursachen nicht versenken will, interessant sind. Am Ende des Drahtes, der mit der Zinkscheibe in Verbindung steht, entwickelt sich Sauerstoff, während an dem mit der Kupferscheibe verbundenen Drahte Metall reduziert wird, wobei es eine symmetrische Anordnung annimmt, die sich in der Richtung des galvanischen Stromes erstreckt.

3. Diese Anordnung ist nichts als eine unvollkommene Kristallisation der metallischen Molekeln, völlig ähnlich der,

die man unter dem Namen der metallischen Bäume kennt, die sich bilden, wenn man ein Metall durch ein anderes aus seiner Lösung fällt. Die Alten fügten dem Namen Arbor den des Gottes hinzu, dem das Metall geheiligt war; daher die Benennung Arbor Dianae, Arbor Veneris usw. Von allen Erscheinungen, die uns der Galvanismus darbietet, ist keine so schön und fesselnd, wie eine derartige Vegetation, die sich unter unseren Augen bildet und uns allmählich das Bild eines schönen Baumes bietet, der mit seinem Laubwerk versehen und mit Metallglanz geschmückt ist.

4. *Wollaston*, ein berühmter englischer Physiker, hat bereits gesehen, daß bei Herstellung eines elektrischen Stromes in der Lösung eines Metalls dieses sich an der Seite des negativen Leiters reduziert findet; ich weiß aber nicht, ob er auch bemerkt hat, daß es fähig ist, eine symmetrische Anordnung anzunehmen, wenn die Wirkung stark genug ist und einige Zeit gedauert hat. (Bibl. brit. XVIII.)

5. Nicht alle gelösten Metalle werden durch galvanische Elektrizität zersetzt. Aus Mangannitrat erhielt ich Gasblasen am negativen Pol*), statt eines metallischen Niederschlages; es scheint, daß wenn unter gleichen Umständen das gelöste Metall mehr Affinität zum Sauerstoff hat als der Wasserstoff, das Wasser allein zersetzt wird.

6. Während der Bildung des Metallbaumes sieht man kein Gas sich entwickeln; daraus schließe ich, daß sich der naszierende Wassertoff mit dem Sauerstoff des Metalloxydes verbindet, oder daß die Wirkung allein auf das Oxyd und nicht auf das Wasser stattfindet. Der letztere Schluß muß der richtige sein, weil man nicht annehmen kann, daß der Wasserstoff den Oxyden des Zinkes und Eisens den Sauerstoff vollständig entziehen könne, oder gewissen Säuren ihr Gelöstes, da in ihnen die beiden Metalle erst dann gelöst sind, nachdem sie eine dieser Annahme entgegengesetzte Wirkung, die Zersetzung des Wassers, hervorgebracht haben.

7. Von allen Metallsalzen, die ich der Wirkung des elektromotorischen Apparates unterwarf, haben Bleiacetat und salzsaures Zinn mir die schönsten Vegetationen gegeben**). Die

*) Ich werde den mit dem Zink verbundenen Pol positiv, den mit dem Kupfer verbundenen negativ nennen.

**) Ich habe mehr oder weniger gute Resultate erzielt durch Gold- und Platinlösungen in Königswasser und von Zinn-, Kupfer-,

des Bleies ahmt die Gestalt des Farnkrautes nach; auf den Verzweigungen des Zinnes habe ich oft mit der Lupe oktaedrische Kristalle bemerkt. Es ist bemerkenswert, daß die Verzweigung sich stets nach dem positiven Pole richtet, welches auch die gegenseitige Stellung der beiden Pole sei, und daß sie daher stets im Sinne des elektrischen Stromes geht. Das Wachstum eines Metalles durch Elektrizität scheint in gewisser Art das der natürlichen Pflanzen nachzuahmen, die sich beständig nach dem Lichte drehen und, von den Strahlen getroffen, Sauerstoff entwickeln lassen.

8. Hat sich der Metallbaum bis auf eine kleine Entfernung vom positiven Pole erstreckt, so hört sein Wachstum auf, da seine nach allen Richtungen zerteilten Blätter die elektrische Wirkung vernichten, indem sie wie eine Unzahl von Spitzen wirken. Es scheint sogar, daß bei einer zu großen Annäherung der Pole jeder die elektrische Flüssigkeit vom andern aufnehmen kann, denn zuweilen haben die Spitzen der Verzweigungen angefangen, sich zu oxydieren, während am positiven Pole Desoxydation stattfand. Es ist wahrscheinlich, daß wenn die beiden Enden der leitenden Drähte sehr spitz sind und sich in einer Wassermasse sehr nahe gegenüberstehen, die von der Zersetzung herrührenden Gase miteinander vermischt entstehen werden. Hier ist, wenn ich mich nicht täusche, eine Analogie der Wasserzersetzung durch die Elektrisiermaschine mit der durch die *Volta*sche Säule vorhanden*).

9. Wenn der Strom der galvanischen Elektrizität auf reines Wasser oder solches wirkt, das mit irgend einer löslichen Substanz beladen ist, so zieht der positive Pol das oxydierende Prinzip an, während der negative Pol das oxydierte Prinzip der Flüssigkeit anzieht. Ist das Verhältnis ihrer Bestandteile veränderlich, so wird sie am Ende des mit dem Zink in Verbindung stehenden Drahtes oxydiert, und am Ende des Drahtes, der mit dem Kupfer verbunden ist, desoxydiert. Folgendes sind die Beweise dafür:

10. Salzsäure wird am negativen Pole dermaßen oxydiert, daß sie die Fähigkeit erhält, Gold aufzulösen, das sich am Ende des leitenden Drahtes befindet. Schwefelsäure und

---

Quecksilber- und Kobaltnitraten, von Zinn- und Eisensulfat, Kaliumzinnchlorid und Eisenchlorid.

*) *Wollaston*, als er Wasser mittels der gewöhnlichen Elektrisiermaschine zersetzte, erhielt immer Sauerstoff und Wasserstoff beisammen, während die Säule sie voneinander getrennt entwickelt.

Salpetersäure werden durchsichtig und scheinen in der Nähe desselben Poles so mit Sauerstoff übersättigt, daß sie in diesem Zustande der Oxydation Wirkungen hervorbringen dürften, die uns noch nicht bekannt sind*). Am negativen Pole läßt Salzsäure sehr viel Gas entweichen**), Schwefelsäure gibt einen starken Geruch nach schwefliger Säure und scheidet Schwefel ab, Salpetersäure geht in salpetrige Säure über und nimmt eine blaue Farbe an. Wechselt man die beiden Pole so, daß jeder von ihnen an den Ort gelangt, den vorher der andere einnahm, so geht jeder Teil der Säure allmählich in seinen früheren Zustand über, und die Wirkungen beginnen von neuem.

11. Eine Lösung von salzsaurem Zinn, durch die man einen galvanischen Strom leitet, läßt allmählich ein weißes Pulver fallen, das vom negativen Pole kommt. Wird dieser Niederschlag in Salzsäure wieder aufgelöst und mit Ätzsublimat geprüft, so färbt er dieses weiß, während die Flüssigkeit am negativen Pole es schwarz färbte. Salzsaures Zinn ist daher an dem Ende des Drahtes, der die Sauerstoffentwicklung gibt, stärker oxydiert worden.

12. Nach längerer Einwirkung der galvanischen Elektrizität auf eine Lösung von Eisensulfat hat sich diese getrübt und am positiven Pole eine rote Färbung angenommen. Ich habe mich überzeugt, daß sie alsdann ein sehr stark oxydiertes schwefelsaures Eisenoxyd enthielt, indem sie mit Blutlaugensalz alsbald einen schönen Niederschlag von Preußischblau gab, während der Teil der Flüssigkeit, der den negativen Pol umgab, mit demselben Blutlaugensalz nur einen grünlichweißen Niederschlag erzeugte.

13. Wird Molybdänsäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, so gibt sie eine sehr schön blaue Lösung, die sich jedesmal entfärbt, wenn man die Lösung erhitzt. Setzt man sie der *Volta*schen Säule aus, so wirkt Glaselektrizität wie

---

*) In diesem Oxydationsgrade scheint Schwefelsäure imstande zu sein, Gold aufzulösen; wenigstens hat die zu meinen Versuchen verwandte eine gelbe Farbe angenommen, in dem Maße, als sich das Ende des Golddrahtes aufgelöst hat, an dem sich Sauerstoff entwickelte. Als ich in dies Goldsulfat eine Lösung grünen Eisensulfats goß, bildete sich ein Niederschlag, der dem Schwefelgold (sulfure d'or) ähnlich war.

**) Es wäre interessant, zu untersuchen, ob dies Gas nicht teilweise von der Zersetzung der Säure herrührt.

Wärme, während Harzelektrizität ähnlich wie Kälte wirkt; am positiven Pole wird die Flüssigkeit allmählich durchsichtig, und die Molybdänsäure wird in Gestalt eines weißen Pulvers gefällt, während sie um den negativen Pol eine immer dunklere und zugleich schmutzigere Farbe annimmt. Wechselt man die Stellung der Pole, so sieht man das entgegengesetzte eintreten: der klare Teil wird blau, und der blaue wird farblos.

14. Übt der galvanische Strom lange Zeit seine Wirkung auf das Salz einer Erde aus, so wird dessen Basis allmählich um das Ende des Drahtes gefällt, der die negative Elektrizität besitzt. Diese Niederschläge scheinen mir nicht daher zu rühren, daß das Salz durch das Alkali gefällt wird, das an diesem Punkte in unendlich kleiner Menge entsteht; vielmehr nehme ich an, daß die Säure des Salzes zerstört oder besser zersetzt wird, daher die Basis frei wird.

Die Glasröhren, die zur Aufnahme der Lösungen in den beschriebenen Versuchen gedient hatten, zeigten sich oft mit einem metallischen Überzug bedeckt, der auf die Glasoberfläche im Röhreninneren aufgeschmolzen schien und von den Metallteilchen stammte, die durch die Wirkung des Apparates von den Leitungsdrähten losgelöst waren: so zeigten sich, wenn die Metallenden aus Gold oder Silber bestanden, die Röhren vollkommen vergoldet oder versilbert.

Zweites Kapitel. Theorie der Zersetzung der Flüssigkeiten durch galvanische Elektrizität.

15. Die Zersetzung des Wassers durch den elektromotorischen Apparat beansprucht seit langer Zeit den Scharfsinn der Chemiker und Physiker, denen die Erscheinung ein schwierig zu lösendes Problem darbot, wenn sie mit der Theorie bezüglich der Natur des Wassers in Einklang gebracht werden soll. Es handelt sich zunächst darum, zu wissen, ob die beiden Produkte an den Polen von derselben Molekel Wasser herrühren oder von verschiedenen; in diesem Falle fragt man, was aus dem Wasserstoff an dem Orte geworden ist, wo man nichts als Sauerstoff bemerkt, und was umgekehrt aus dem Sauerstoff an der Stelle wird, wo nur Wasserstoff auftritt*)?

*) Siehe Biblioth. Brit. XV: Statique chim. I, p. 206.

16. Die Säule *Voltas*, die das Genie ihres Erfinders unsterblich macht, ist ein elektrischer Magnet, von dem jedes Element (d. h. jedes Plattenpaar) seinen positiven und seinen negativen Pol besitzt. Die Betrachtung dieser Polarität hat in mir die Idee hervorgerufen, daß eine ähnliche Polarität sich zwischen den Molekeln des Wassers ausbilden könne, wenn es von dem gleichen elektrischen Agens beeinflußt wird; und ich muß gestehen, daß dies für mich ein Lichtstrahl war.

17. Nehmen wir also an, daß im Augenblicke des abgesonderten Entstehens des Wasserstoffes und des Sauerstoffes zwischen diesen beiden Stoffen, sei es durch Berührung, sei es durch gegenseitige Reibung, eine Teilung ihrer natürlichen Elektrizität stattfindet, so daß der erste den positiven, der andere den negativen Zustand annimmt, so folgt, daß der Pol, von dem sich fortwährend die Harzelektrizität entwickelt, Wasserstoff anziehen und Sauerstoff abstoßen wird, während der mit Glaselektrizität ausgestattete Pol Sauerstoff anziehen und Wasserstoff abstoßen wird*). Wenn daher der galvanische Strom einen Anteil Wasser durchsetzt, so wird jedes seiner Bestandteile sowohl von einer anziehenden, wie von einer abstoßenden Kraft getrieben, deren Wirkungszentra sich auf entgegengesetzten Seiten befinden, und die durch ihre in gleichem Sinne erfolgende Wirkung die Zersetzung dieser Flüssigkeit bestimmen.

18. Die Wirkung jeder Kraft, bezüglich einer Wassermolekel, die sich im Wege des galvanischen Stromes befindet, verhält sich umgekehrt, wie das Quadrat des Abstandes, in dem sie ausgeübt wird. Da aber die Entfernung einer beliebigen Molekel, die sich zwischen den beiden Wirkungszentren befindet, nie bezüglich des einen kleiner werden kann, ohne in gleichem Verhältnis bezüglich des andern zuzunehmen, so ist jedes Element einer solchen Molekel durch eine konstante Kraft angegriffen, die von der anziehenden und der abstoßenden Kraft herrührt**).

---

*) Mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Stoffe, die sich am negativen Pole absetzen, ist es vielleicht richtiger, nur eine auf Sauerstoff wirkende anziehende und abstoßende Kraft anzunehmen, ohne eine solche den Polen bezüglich des Wasserstoffes zuzuschreiben.

**) Ich nehme an, daß jede Kraft die gleiche Intensität hat, was tatsächlich stattfinden muß, da keiner der Pole des elektromotorischen Apparates Elektrizität anders aufnehmen kann, als auf Kosten des andern.

Die Wirkung der Abstoßung ist nicht merklich, obwohl sie wirklich besteht, wegen der Wechselwirkung der in Berührung befindlichen Atome, durch die eine Wiederverbindung der von den galvanischen Polen zurückgestoßenen erfolgt.

19. Wir betrachten nunmehr eine gewisse Menge Wasser, die aus Sauerstoff, der durch das negative Zeichen (—) dargestellt ist, und aus Wasserstoff mit dem positiven Zeichen (+) besteht (Fig. 1). Sobald man in diesem Wasser einen galvanischen Strom herstellt, macht sich die elektrische Polarität zwischen den Atomen geltend, so daß diese ein **Komplement der wirkenden Säule** darzustellen scheinen. Gleichzeitig werden alle Sauerstoffatome, die sich auf dem Wege des Stromes befinden, nach dem positiven Pole hinstreben, während alle auf der gleichen Bahn belegenen Wasserstoffatome nach dem negativen Pole zu gelangen suchen werden.

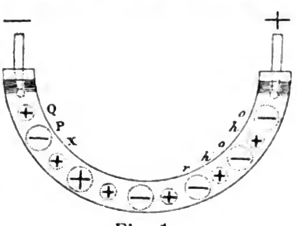


Fig. 1.

Daraus folgt, daß, wenn die durch *oh* dargestellte Molekel Wasser ihren Sauerstoff *o* an die Glaselektrizität des + Drahtes abgibt, ihr Wasserstoff *h* alsbald durch die Ankunft eines andern Atomes Sauerstoff o' wieder oxydiert wird, dessen Wasserstoff h' sich mit *r* verbindet usw. Das gleiche findet in entgegengesetztem Sinne statt bezüglich der Wassermolekel *QP*, die, nachdem sie ihren Wasserstoff an die Harzelektrizität des Drahtes abgegeben hat, alsbald rehydrogenisiert wird durch die Ankunft des Atomes *X*; diese Wechselfolge von Zersetzungen und Verbindungen der Elemente des Wassers dauert fort, bis es vollständig zersetzt ist.

20. Offenbar werden während dieses ganzen Vorganges die Wassermolekel, die sich an den Enden der Leitungsdrähte befinden, allein zersetzt, während alle dazwischen befindlichen gegenseitig und abwechselnd ihre Bestandteile austauschen werden, ohne ihre Natur zu ändern. Daraus schließe ich, daß wenn es möglich wäre, im Wasser einen Strom galvanischer Elektrizität herzustellen, so daß er darin eine vollständige Kreislinie beschreibt, alle Molekeln der Flüssigkeit, die sich in diesem Kreise befinden, zersetzt und im Augenblicke wieder gebildet würden; woraus folgt, daß dieses Wasser, obwohl es

der Wirkung des Galvanismus unterliegt, doch immer Wasser bleiben würde.

21. Als ich Flüssigkeiten, die in verschiedenen Gefäßen enthalten waren, der Wirkung des elektromotorischen Apparates aussetzte, bemerkte ich die Polarität der Metalldrähte, die zur Verbindung der Flüssigkeiten in den verschiedenen Gefäßen dienten (Fig. 2). So erhielt ich, als die Gefäße Bleiacetat enthielten, Sauerstoff an den Enden *a* und *c*, während die schon beschriebenen Vegetationen an den Enden *b* und *d* stattfanden*).

22. Die Theorie der Wasserzersetzung, die ich soeben auseinandergesetzt habe, ladet zu einigen Folgerungen ein.

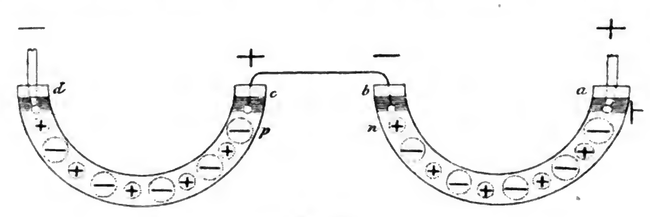


Fig. 2.

a) In dem Teil des Wassers, der den positiven Pol umspült, kann die Menge Wasserstoff nicht vergrößert werden, weil der Sauerstoff der ganzen Flüssigkeit, die vom galvanischen Strome durchsetzt wird, nach diesem Punkte strebt, während der Wasserstoff sich zu entfernen sucht.

b) Ebenso ist eine Oxygenierung in dem Teile des Wassers, der den negativen Pol umgibt, unmöglich, weil Wasserstoff beständig dahin angezogen wird, während Sauerstoff abgestoßen wird. (Vgl. § 9.)

c) Selbst wenn die Bestandteile des Wassers sich in keinem andern Verhältnis verbinden könnten als in dem des Wassers, müßte dieses doch nichtsdestoweniger auf die be-

---

*) Ich habe meine Abhandlung Herrn *Morichini* mitgeteilt. Dieser geschickte Chemiker teilt mir mit, daß er ganz die gleichen Resultate erhalten habe, als er die Gase untersuchte, die sich entbanden, wenn die Gefäße nur Wasser enthielten. Die Enden *a* und *c* gaben ihm Sauerstoff, während der Wasserstoff an den Enden *b* und *d* sich entwickelte.

schriebene Art zersetzt werden; es würde aber weder Oxydation, noch Hydrogenation, weder Säure-, noch Alkalibildung in irgend einem Teile stattfinden. (Vgl. § 9.)

23. Die Bildung von Säure am positiven und von Alkali am negativen Pole*), in dem durch die galvanische Elektrizität beeinflußten Wasser, stützen gleichfalls die vorgeschlagene Theorie, denn man kann nach der Analogie die erste einer Oxydation, die andere einer Gegenwart von Wasserstoff zuschreiben. (Vgl. § 9.)[2])

Als mein Apparat mehrere Tage tätig gewesen war, fanden sich die mit Kochsalzlösung befeuchteten Tuchscheiben hier und da mit einer salzartigen Ausscheidung bedeckt, die nichts war als kohlensaures Natron, dessen Kohlensäure aus der Luft angezogen war.

24. Die polare Anordnung, wie sie zwischen den Atomen des Wassers besteht, wenn der galvanische Strom es durchsetzt, muß sich auch zwischen den Atomen jedes andern Stoffes herstellen, wenn sie durch die gleichen Kräfte getrieben werden. In metallischen Lösungen besteht die elektrische Polarität zwischen den Elementen des Oxydes, von denen der Sauerstoff an den positiven Pol geht, während das Metall sich am negativen niederschlägt. Die Säure wirkt auf diese metallischen Teilchen, die sie in Lösung gehalten hatte, da sie aber zersetzt wird, sei es durch diese Reaktion, sei es durch elektrische Kraft, so findet die Revivikation trotzdem statt.

25. Ich habe eine gekrümmte Röhre mit zwei verschiedenen metallischen Lösungen gefüllt, so daß jede von ihnen eine Hälfte der Röhre einnahm, ohne sich mit der andern zu vermischen, daß sie also eine einzige Berührungsstelle in der Mitte hatten**). Als ich die so angeordneten Flüssigkeiten der Wirkung des galvanischen Stromes aussetzte und den negativen Pol bald in die eine, bald in die andere tauchte,

*) Die Lackmustinktur rötet sich am positiven Pol, wenn sie von einem galvanischen Strom durchsetzt wird, und nimmt ihre blaue Farbe wieder an, wenn man die Lagen der beiden Pole miteinander vertauscht; doch kann man diese Wirkungen durch den Einfluß des Sauerstoffes und Wasserstoffes im Entstehungszustande auf den Farbstoff erklären, und sie genügen nicht zur Erklärung der Bildung von Säure und Alkali.

**) Man erfüllt diese Bedingung leicht, wenn man sich zweier Lösungen von verschiedener Farbe, z. B. Bleiacetat und Kupfernitrat, bedient.

wurde dieser immer mit dem Metall bekleidet, in dessen Lösung er sich eben befand.

Wenn wir außer Sauerstoff noch irgend einen andern Stoff kennen würden, der vom positiven Pole angezogen wird, so könnte man den Versuch mit diesem wiederholen. Ein analoges Ergebnis würde dann deutlich beweisen, daß die Zersetzung des Wassers durch galvanische Elektrizität an zwei verschiedenen Molekeln stattfindet; diese Meinung ist allgemein angenommen und in Übereinstimmung mit der Theorie, die ich den Gelehrten vorzulegen wage.

Die bewunderungswürdige Einfachheit des Gesetzes, dem diese Erscheinung unterworfen ist, zeigt sich zu unserem Erstaunen in dem Gesetz des Universums. Die Natur kann weder schaffen, noch vernichten, da die Menge der Stoffe nie vermehrt noch vermindert wird; vielmehr sind alle dem gegenseitigen Austausch der Elemente unterworfen, und betrachtet man die wunderbaren Wirkungen der Elektrizität, die oft im geheimen tätig ist, obwohl sie überall verbreitet ist, so kann man nicht umhin, in ihr einen der wirksamsten Antriebe in den großen Verrichtungen der Natur zu sehen.

---

[703] # Chemisch-galvanische Beobachtungen.

Von

Theodor v. Grotthuß.

(Aus Gehlens Journal für die Physik, Chemie und Mineralogie. VII, 1808, S. 703—709.)

---

§ 1.

Das regulinische Kupfer kann weder Blei, noch Zinn aus seiner Auflösung herstellen. Im Gegenteil wird das Kupfer durch Blei und Zinn metallisch präzipitiert. Es wird daher, denke ich, meinen Lesern auffallen, wenn ich einen Versuch beschreibe, demzufolge man das aufgelöste Blei durch Kupfer reduzieren kann.

Man gieße eine wasserhelle Auflösung der salzsauren frisch bereiteten Zinnkristalle (muriate d'étain au minimum d'oxigène) in eine ebenfalls klare Solution der Kristalle des salpetersauren Bleies. Sind beide Flüssigkeiten gehörig mit Wasser (doch nicht zu vielem) verdünnt, so bemerkt man wenige Augenblicke nach ihrer Vermengung, daß sich viele seidenartige Kristalle an die innere Fläche des Glases ansetzen und von der Oberfläche der Flüssigkeit in zarten Dendriten bis auf den Grund derselben herunterschießen[3]). Sowohl die Form als auch die übrigen chemischen Eigenschaften dieses Salzes zeigen deutlich, daß es salzsaures Blei ist, welches sich durch Hinzufügung von Wasser wieder auflösen läßt. [**704**] Die Flüssigkeit enthält also salzsaures Blei und salpetersaures Zinn. Läßt man ein reines Kupferblech einige Tage in dieser Solution liegen, so bemerkt man deutlich, schon nach Verlauf von 24 Stunden, daß sich regulinisches Blei daran abgesetzt, und daß sich ein wenig grünes salzsaures Kupfer gebildet hat.

Auch bemerkt man gleich anfangs, daß sich weißes Zinnoxyd niederschlägt, wie das allemal der Fall ist, wenn man oxydable Metalle in eine salpetersaure Zinnauflösung steckt. Selbst das Zink ist nicht vermögend, das Zinn aus dieser Auflösung herzustellen, weil der Zinnkalk einen solchen Überschuß von Säure zu seiner Solution bedarf, daß er niederfällt, sobald das präzipitierende Metall auf die Salpetersäure, und noch ehe es auf das Oxyd wirken kann.

Das an das Kupfer abgesetzte Blei wurde durch einen Tropfen Salpetersäure aufgelöst; indes blieb dabei immer ein wenig weißer Kalk zurück, den ich für Zinnkalk hielt, der aber in so geringer Quantität da war, daß ich mich dessen nicht versichern konnte.

Ein Stück Kupfer, das ich einige Tage in einer wässerigen Auflösung der salzsauren Bleikristalle hatte liegen lassen, wurde zwar nach dieser Zeit schwarz, auch hatte die Flüssigkeit eine grünliche Farbe angenommen, allein ich konnte niemals regulinisches Blei am Kupfer bemerken. Da hingegen war die Reduktion des Bleies sehr deutlich wahrzunehmen, sobald sich salpetersaures Zinn in der Auflösung des salzsauren Bleies befand.

Hier haben wir also abermals eine Anomalie in den einmal angenommenen Affinitätsgesetzen, und zwar eine solche, die selbst durch *Vauquelins* sinnreiche Hypothese nicht gehoben werden kann [s. Annales de Chimie, T. XXVIII*), [**705**] und Essai de Statique chimique, T. II, p. 421]. Das Blei hat gewiß zum Sauerstoff und auch zur Salzsäure weit mehr Affinität als das Kupfer, und dennoch entzieht letzteres beide Substanzen dem Blei.

Diejenigen, welche sich durch Wiederholung der in den Annales de Chimie, T. 58[25]) et 63**) angezeigten Versuche und Prüfung der daselbst angeführten Schlüsse überzeugt haben, daß bei der Niederschlagung der Metalle durch einander die Elektrizität die Hauptrolle spielt, werden, denke ich, den Grund der angeführten scheinbaren Anomalie leicht einsehen. Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, daß das salpetersaure Zinn die elektrische Spannung, d. h. die Differenz der elektrischen Zustände, welche das Kupfer und die Blei-

*) Scherers allgem. Journal der Chemie, Bd. 3, S. 331 fg.

**) Siehe Gehlens Journal für die Chemie, Physik und Mineralogie, Bd. 5, S. 110 fg.

solution durch gegenseitige Berührung erlangen, vermehrt, und daß eben dadurch das Kupfer desoxydierender auf den Bleikalk wirkt.

§ 2.

Ritter hat chemische Ketten aus einem Leiter der ersten und zwei Leitern der zweiten Klasse verfertigt (s. sein elektrisches System der Körper S. 20). Als ich seine interessanten Versuche wiederholte, bin ich auf folgenden geraten, der mir das entscheidendste Resultat geliefert hat, in welchem sich aber während der chemischen Aktion ein zweiter Leiter der ersten Klasse erzeugt.

Man werfe einige Stückchen Kupfervitriol auf den Boden eines länglichen Glases oder einer Glasröhre und gieße dann langsam über einen Zoll hoch Wasser darüber. Nach einer Stunde ruhigen Stehens wird der mit Kupfervitriol gesättigte untere Teil der Flüssigkeit schön blau, der obere Teil hingegen farblos und klar erscheinen. Jetzt stecke man einen schmalen Stanniolstreif langsam durch beide Flüssigkeiten und lasse diesen Apparat in Ruhe. [706] Während sich metallisches Kupfer in der blauen Region an das Zinn absetzt, sieht man nach und nach eine Menge weißes Zinnoxyd in der farblosen Sphäre des reinen Wassers erscheinen und von der Oberfläche desselben längs dem Stanniol bis in die blaue Flüssigkeit hinunterfallen, woselbst es von der frei werdenden Schwefelsäure des Kupfers aufgelöst wird. Steckt man das Stanniol nur bis in den mittleren Teil der Wasserregion, so kann es stunden-, ja tagelang darin stehen, ohne sich zu oxydieren; selbst wenn man ein Stückchen Stanniol in die Kupferauflösung ganz hineinwirft, so fällt doch kein Zinnkalk nieder, weil die Schwefelsäure ihn auflöst. Das auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Zinn gibt mit der salzsauren Goldauflösung ein schönes Purpurpräzipitat und kristallisiert nach dem Abrauchen in nadelförmigen Kristallen. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch wahrgenommen, daß das braune salzsaure Kupfer (dessen Metall nach *Proust* 0,17 Sauerstoff hat) das Gold aus seiner Auflösung als ein zartes indigfarbenes Pulver niederschlägt, das man zur Schmelzmalerei ebenso gebrauchen kann, wie den Goldpurpur des *Cassius*.

§ 3.

Um sich von der Nichtigkeit der Hypothese zu überzeugen, daß während der galvanischen Zerlegung des Wassers das Hydrogen vom positiven Ende zum negativen hinübergehe, darf man nur folgenden Versuch anstellen.

Man fülle einen Becher mit einer Auflösung des salpetersauren Bleies und einen andern mit einer Solution des schwefelsauren Kupfers; dann verbinde man beide Flüssigkeiten durch eine gekrümmte und mit Wasser gefüllte Glasröhre. [**707**] Wenn man nun den positiven Pol der *Volta*schen Säule in die Kupfer-, den negativen hingegen in die Bleisolution taucht, so setzt sich am letzteren regulinisches Blei, und nicht Kupfer, ab, welches doch, nach einer sehr natürlichen Analogie zu schließen, geschehen müßte, wenn jene Hypothese wahr wäre. Ein Gleiches geschieht, wenn statt der metallischen erdige Salze angewendet werden. Allemal setzt sich am negativen Pole diejenige Erde oder das Metall ab, welches im aufgelösten Zustande diesen Pol unmittelbar umgibt, und ebenso erscheint am positiven Pole die Säure immer zuerst, die diesem Pole zunächst liegt. Erst nach einer sehr langen Aktion der Säule findet man, daß beide Säuren sich in den Becher des positiven, und beide Basen sich in den des negativen Poles hinübergeschlichen haben, allein dieser Umstand wird durch die Theorie der Elementarpolarität, welche ich im 58. Bande der Annales de Chimie [25]) geliefert habe, sehr leicht erklärt und ist sogar ein Beweis von der Richtigkeit derselben.

Bei diesen Versuchen ist es von Wichtigkeit, solche Salze anzuwenden, die bei Vereinigung ihrer Solutionen einen Niederschlag hervorbringen (wie z. B. das salpetersaure [4]) Blei und schwefelsaure Kupfer — oder salzsauren Baryt und schwefelsaure Alaunerde), denn alsdann ist man gewiß, daß keine hydrostatische Vereinigung vorgegangen ist, solange die Solutionen in beiden Bechern ungetrübt erscheinen.

§ 4.

Ein anhaltender galvanischer Strom scheint auf den Keim des vegetabilischen Lebens einen tödlichen Einfluß zu haben.

Ich säete Kresse in eine dünne Lage feuchter vegetabilischer Erde, die ich zwischen eine Kupfer- und eine Zinkplatte

flachgedrückt hatte, so daß sich beide Platten in einem Punkte ihrer Ränder berührten. [**708**] Eine zweite Portion Kressensamen wurde zwischen zwei Kupferplatten, und eine dritte zwischen zwei Zinkplatten auf gleiche Weise in einen Teil derselben Erde ausgesäet. Hierauf wurde jedes Paar Platten ziemlich fest zusammengebunden und an einem feuchten Orte mehrere Tage in Ruhe gelassen. Als ich die Platten nach dieser Zeit auseinander nahm, fand ich: daß der Same zwischen den beiden Kupfer- und zwischen den beiden Zinkplatten recht gut gekeimt hatte, dahingegen keine Spur von gesunden Keimen an den Samen zu bemerken war, die sich zwischen der Zink- und Kupferplatte befunden hatten.

§ 5.

Man kann aus Platin- oder Silberdraht mit Kupfer-, Eisen- oder Zinndraht galvanische Ketten bereiten, indem man jedem Gliede die Figur einer 8 gibt und alsdann jedes Paar der Leiter erster Klasse durch einen kurzen Bindfaden in folgender Ordnung untereinander verbindet: Platin, Kupfer, Bindfaden, Platin usw. Taucht man diese Ketten in Salzwasser, so wirken sie, nachdem man sie wieder herausgezogen hat, so lange, als der Bindfaden feucht ist.

Ich glaube, daß man dergleichen Ketten mit Nutzen zur Verstärkung schwacher Säulen und vorzüglich bei Patienten statt der gebräuchlichen galvanischen Bänder aus bloß einem Paar Leiter, gebrauchen kann. Merkwürdig ist es, daß eine solche galvanische Vorrichtung auf das Elektrometer ebenso und oft noch viel stärker wirkt, als eine starke *Volta*sche Säule von einer gleichen Anzahl Glieder. Dahingegen ist die physiologische Wirkung dieser Ketten ziemlich und die chemische äußerst schwach. Das bestätigt also *Ritter*s Erfahrung, daß die physischen, physiologischen und chemischen Wirkungen des Galvanismus nicht in gleichem Verhältnis untereinander stehen [5]).

[**709**] § 6.

Je mehr man die Phänomene der galvanischen Elektrizität mit denen der Chemie vergleicht, desto mehr überzeugt man sich, daß letztere nur Resultate der ersteren, d. h. der elektrischen Spannungen sind, welche die chemisch wirkenden

Körper durch gegenseitige Berührungen erlangen. Solange wir daher die Gesetze dieser Spannungen nicht genau für alle Körper und unter allen möglichen Umständen kennen lernen, solange wird die Affinitätslehre immer noch mangelhaft sein und durch unzählige Anomalien kontradiziert werden. Freilich haben wir bis jetzt noch keine so vollkommenen Instrumente, um den elektrischen Zustand genau zu messen, der durch gegenseitige Berührung in den Körpern erzeugt wird; allein um so mehr wäre es zu wünschen, daß die Naturforscher ihren Scharfsinn ganz vorzüglich auf diesen Punkt richteten, den wir vielleicht (wenn ich mich so ausdrücken darf) für das Centrum gravitatis aller chemischen Erscheinungen dereinst erkennen werden.



[133] Über einen neuen Lichtsauger nebst einigen allgemeinen Betrachtungen über die Phosphoreszenz und die Farben[6]).

Von

Theodor v. Grotthuß.

(Aus Schweiggers Journal für Physik und Chemie, XIV, 1815, S. 133–192.)

---

§ 1.

Eine der wichtigsten Entdeckungen in der Geschichte des Lichtes ist die fast zu gleicher Zeit von *Jakob Bartholomäus Beccari* und *Dufay* beobachtete lichtsaugende Eigenschaft der Körper, die ihnen beinahe allen, ausgenommen den Metallen und Flüssigkeiten, zukommt (m. s. *Beccaris* Comment. »de quam plurimis phosphoris nunc primum detectis« den Comment. Institut. Bonon. T. II, P. II, S. 136, ferner P. III, S. 498 und *Dufays* Abhandlung in den Mém. de l'Acad. des Scien. de Paris, 1730). Wiewohl die interessanten Entdeckungen dieser beiden Physiker, vorzüglich des ersteren, die Bewunderung einiger bis dahin außerordentlich scheinender, vorzugsweise sogenannten Phosphoren (z. B. des Bononischen, *Balduin*schen und *Hom-berg*schen Phosphors) sehr herabstimmen; [134] indem die Phosphoreszenz (Lichtannahme) nunmehr den Körpern ebenso allgemein, ebenso veränderlich angehört, wie die neuerlich von *Leslie* und *Rumford* entdeckte thermophorische Kraft derselben; so verdienen dennoch diejenigen Substanzen, welche jene Eigenschaft im höheren Grade und dauernder besitzen, alle Aufmerksamkeit der Naturforscher. Sie sind vorzüglich geeignet, uns über einen Gegenstand Licht zu verschaffen, der,

ungeachtet er das Leuchten betrifft, dennoch als einer der dunkelsten Punkte der theoretischen Beleuchtung am notwendigsten bedarf. Überhaupt ist in der ganzen Naturwissenschaft nichts dunkler als gerade das Licht.

§ 2.

Es wird daher, denke ich, den experimentierenden Physikern die Entdeckung eines Phosphors höchst willkommen sein, dessen Leuchten nicht geringer und doch länger dauernd als das der vorzüglichsten bisher bekannten Phosphore ist, und der vor allen übrigen vorzugsweise die großen Vorteile besitzt, daß er eben nicht selten von der Natur hervorgebracht wird, gar keiner künstlichen Präparatur zu seiner Anwendung bedarf und weder vom Wasser, noch von der Luft, noch auch im Freien von der Witterung, selbst nach vielen Jahren, nicht die mindeste Veränderung erleidet. Man kennt die leichte Veränderlichkeit, die hygroskopische Wirkung des *Canton*schen, Bononischen, *Balduin*schen und *Homberg*schen Phosphors, die meist nur eine Zeitlang, sorgfältig in verstopften Gläsern, vor der zerstörenden Wirkung der feuchten Luft gesichert werden können; folglich wird man die Vorzüge des neuen [**135**] Lichtsaugers oder Phosphors, der nur durch die kräftigsten chemischen oder mechanischen Potenzen angegriffen wird, zu erwägen und zu schätzen wissen. Es ist dieser neue Lichtsauger der rötlichviolette Flußspat von Nertschinsk, auch unter dem Namen Pyrosmaragd und Chlorophan bekannt.

§ 3.

Schon durch Hrn. *B. v. Crell*s Nachricht von des Fürsten *Gallitzin* Versuchen in *Crell*s Chem. Annalen 1795, S. 554, ist der Chlorophan wegen der besonderen Eigenschaft merkwürdig geworden, daß er in der Hitze smaragdgrün wird; beim Erkalten aber seine natürliche Lilafarbe wiedererlangt; eine Erscheinung, die man an einem und demselben Stück mit stets gleichem Erfolg, so oft man will, wiederholen kann; wenn man dabei nur die Vorsicht beobachtet, keinen zu hohen Hitzegrad anzuwenden. Auch ist es von allen Flußspatarten bekannt, daß sie in der Hitze leuchten, ohne daß es nötig ist,

sie dem Lichte vorher auszusetzen. Selbst die lichtsaugende Eigenschaft ist von *Wilson* an einem grünlichen Fluß aus Schweden beobachtet worden. Es fiel diesem Physiker auf, den grünlichen Flußspat sechs Minuten, folglich länger als alle anderen von ihm untersuchte Substanzen, leuchten zu sehen (m. s. *Wilson*s Schrift: »A Series of Experiments relating to Phosphori, and the prismatic coulours etc. 1775); allein an keinem Mineral ist meines Wissens die lichtsaugende Fähigkeit in dem Grade beobachtet worden, daß man es dem Cantonschen oder Bononischen Phosphor hatte gleichstellen können. [**136**] Der Flußspat von Nertschinsk besitzt aber diese Eigenschaft nicht nur in einem den besten Stücken dieser Phosphoren gleichkommenden Grade, sondern übertrifft sie sogar alle in der Dauer der Phosphoreszenz; er behält sie tage-, ja wochenlang bei und zeigt überdies einige andere interessante Lichtphänomene, die ich hier beschreiben will.

§ 4.

Diejenigen Stücke des Chlorophans, die ich zu meinen Versuchen anwandte, habe ich der Güte des Hrn. Kollegienr. und Prof. *Scherer* in St. Petersburg zu verdanken. Die größten darunter sind vom Umfange einer großen Haselnuß. Man findet aber weit größere Massen und kann dieses merkwürdige Mineral bei Hrn. *Etter*, Mineralienhändler in St. Petersburg, sowie auch bei den meisten Mineralienhändlern in andern Städten, zu Kauf bekommen. Im äußeren Ansehen gleicht es vollkommen den derben Massen des gemeinen Flußspats. Die Farbe ist sowohl in der Spiegelung als Brechung rötlichviolett. Über glühenden Kohlen läßt sich der Chlorophan stark erhitzen, ohne (wie der gemeine Flußspat) zu zerspringen; nach und nach verliert er seine Farbe, wird hell oder weiß, und einen Augenblick später erscheint er, bei fortwährender Wärmeeinwirkung, zufolge meiner Beobachtung, nur im spiegelnden Licht smaragdgrün, während er in der Brechung immer noch seine violette Farbe beibehält. Beim Erkalten nehmen diese Phänomene in derselben Ordnung ab, als sie sich während der Erhitzung eingestellt hatten, und zuletzt sieht man das Mineral wieder, sowohl in der Brechung als auch in der Spiegelung, violett. [**137**] Merkwürdig ist es, daß die rote oder rötlichviolette Farbe, ehe sie in die kontrastierende grüne übergeht, und umgekehrt diese letztere, ehe sie, während des Er-

kaltens, zur ersteren zurückkehrt, ihren Indifferenzpunkt ziemlich deutlich durch Farbenlosigkeit verkündigt.

§ 5.

Bringt man den erhitzten Chlorophan in dem Augenblick, da er im spiegelnden Tageslicht grün erscheint, in die Finsternis, so sieht man offenbar, daß das grüne Licht aus ihm selbst herausströmt; er leuchtet smaragdgrün und viel stärker als die gemeinen Flußspatarten. In der Rotglühhitze dekrepitiert er zwar, jedoch weit schwächer als der gemeine Flußspat, welches auf einen geringeren Wassergehalt im ersteren deutet. Es hält äußerst schwer, ihn seines inhärierenden Lichtes völlig zu berauben. Nach zwei Stunden erlittener Dunkelrotglühhitze fand ich Stückchen davon in derselben Temperatur noch schwach leuchten. In dieser Hitze wird er wasserhell und bleibt farblos selbst nach dem Erkalten. Der durch Erhitzung bewirkte Farbenwechsel dieses Minerals ist demnach meines Erachtens dem inhärierenden grünen Lichte zuzuschreiben, welches in der Hitze in solcher Menge daraus ausgetrieben wird, daß es ihm im spiegelnden Tageslichte seine eigene Farbe mitzuteilen vermag. Ein Beweis, daß die natürliche Farbe des Steines nur durch das ausströmende, das reflektierte Tageslicht überwiegende Grün verändert wird, ist: daß in der Brechung, wo das Auge mehr die durch den Spat hindurchdringenden Strahlen des Tageslichtes als die aus der eigenen Masse desselben ausströmenden grünen Lichtstrahlen desselben empfängt, derselbe seine natürliche Lilafarbe unverändert beibehält. [**138**] Selbst nach der schärfsten Prüfung habe ich in diesem Mineral nicht die mindeste Spur eines Kobaltgehaltes, wie ich anfangs vermutete, entdecken können.

§ 6.

Die auffallenden Wirkungen der Wärme auf den Chlorophan werden durch die noch auffallenderen des Lichtes übertroffen. Wenn man ihn mehrere Wochen oder doch wenigstens einen Monat in einer absoluten Finsternis (als z. B. in einer dichten, genau schließenden Schachtel) ruhig hat liegen lassen und dann, jeden Zutritt des Lichtes meidend, in der Dunkelheit untersucht, so wird man finden, daß er weder an

sich, noch durch die animalische Wärme der Hand und des Hauches leuchtet. Stellt man ihn aber nur einige Minuten lang ins Sonnen- oder Kerzenlicht, so leuchtet er mehrere Tage, ja Wochen lang fort und kann in der dritten oder vierten Woche, selbst nach dem Verlöschen in der gewöhnlichen Temperatur, durch die natürliche Wärme der Hand oder des Hauches wieder stark leuchtend gemacht werden. Derjenige Chlorophan, der in der Finsternis sehr lange (etwa zwei bis drei Monate hindurch) gelegen hat und während dieser Zeit auch nicht einen Augenblick vom Lichte getroffen worden ist, fängt nicht eher als bei einer Wärme von 45—50° R. an zu leuchten, welches man am besten dadurch erforschen kann, daß man ihn in warmes Wasser von verschiedenen gekannten Temperaturgraden wirft, denn das Wasser verhindert keineswegs die Entstehung seiner Phosphoreszenz; [**139**] es kommt hierbei nur auf den Wärmegrad desselben an.

§ 7.

Aus einer Menge Cantonschen Phosphor suchte ich drei der am besten leuchtenden Stücke aus und stellte sie nebst dem größten Stück Chlorophan, das ich besitze, 15 Minuten lang ins freie Sonnenlicht. Hierauf legte ich diese vier Phosphorstücke mit ihrer leuchtenden Oberfläche nach oben in eine dichte Pappschachtel, so daß das Leuchten eines jeden bequem gesehen werden konnte, und verschloß nicht nur die Schachtel mit ihrem genau passenden Deckel, sondern schob sie zur größeren Vorsicht in die Schublade eines Tisches, der neben meinem Bette stand. Auf diese Weise waren die Phosphore gegen alle fernere Einwirkung des Lichtes gesichert. In der nächstfolgenden Nacht öffnete ich die Schachtel und fand sowohl den Chlorophan als die *Canton*schen Lichtmagnete ungefähr gleich stark phosphoreszierend. In der zweiten Nacht, während welcher Zeit die Phosphore stets auf dieselbe Art gegen jeden neuen Zutritt des Lichtes gesichert worden waren, schien der Spat leuchtender als der *Canton*sche Phosphor. In der dritten Nacht war die Differenz zum Vorteil des ersteren noch merklicher. In der vierten Nacht war das Leuchten des *Canton*schen Phosphors kaum, in der fünften gar nicht mehr, hingegen das des Spates immer noch sehr deutlich zu bemerken. Mittels des Anhauchens und durch Erwärmung in der Hand konnte die Phosphoreszenz des ersteren bis zur siebenten

Nacht wieder erregt, die des letzteren verstärkt werden. Erst in der zehnten Nacht konnte ich an dem Spat in der ihn umgebenden gewöhnlichen Temperatur der Luft gar keine Phosphoreszenz mehr wahrnehmen; [**140**] als ich ihn aber in der Hand und durchs Anhauchen erwärmte, wurde er selbst noch in der 24. Nacht ein wenig leuchtend. Umstände verhinderten mich ferner, jede Nacht zu beobachten; als ich ihn aber in der 36. Nacht wieder untersuchte, fand ich ihn gar nicht mehr, weder durch die Wärme der Hand, noch durch die des Hauches, leuchtend. Im Wasser von 40° R. zeigte sich jedoch noch ein schwacher Schein. Ein neues Aussetzen am Licht gibt ihm die vorige Phosphoreszenz gleich wieder. Man sieht daraus, daß das Licht aus den Lichtsaugern, selbst wenn sie schon zu leuchten aufgehört haben, unmerklich nach und nach ausströmt, weil in der letzten Periode derselbe Wärmegrad (die animalische Wärme) nicht wie anfangs es zu versinnlichen hinreichte.

§ 8.

Um zu sehen, ob Kälte die lichtsaugende Kraft des Chlorophans verändert, stellte ich mehrere Stücke davon an einem sehr kalten Dezembertage, an welchem das *Réaumur*sche Thermometer — 25° zeigte, einige Minuten lang im Freien gegen die hell aufgegangene Morgensonne. Hierauf trug ich sie in ein stockfinsteres Zimmer, dessen Temperatur + 6° bis + 8° sein mochte. Alle Stücke leuchteten grün und mit vorzüglichem Glanze; überhaupt ist die grüne Farbe stets eine Begleiterin der möglichst stärksten Phosphoreszenz dieses Minerals. Nach und nach, etwa ein paar Stunden später, verschwand der grünliche Schein, und statt dessen blieb ein blasser und schwächerer ohne bestimmte Farbe zurück, [**141**] welchen letzteren der Chlorophan gewöhnlich zeigt, wenn man ihn bei einer weniger kalten Temperatur oder in schwächerem Lichte der Einwirkung des letzteren aussetzt und ihn dann in ein finsteres Zimmer bringt, dessen Temperatur entweder dieselbe oder doch nicht viel höher als jene ist. Ganz anders verhielt es sich mit denjenigen Spatstücken, die ich auf 25° bis 30° R. erwärmt den Sonnenstrahlen bloßstellte und sie dann in die Finsternis in eine Temperatur von 0° bis — 10° R. brachte. Das Leuchten derselben war nicht nur schwächer,

sondern hörte auch weit eher auf; eine Tatsache, die, da sie sich gleichfalls an *Cantons* und am bononischen Phosphor beobachten läßt, zu dem allgemeinen Schluß für alle Lichtsauger berechtigt: daß Kälte das Lichteinsaugen, Wärme hingegen das Lichtausströmen begünstigt.

§ 9.

Die außerordentlich starke lichtsaugende Kraft des Chlorophans wird auch durch folgende Beobachtung erwiesen. Eines der größeren Stücke dieses Minerals, das ein paar Monate in absoluter Dunkelheit gelegen hatte und weder in der warmen Hand, noch auch durchs Anhauchen leuchtend gemacht werden konnte, stellte ich nur zwei Minuten lang dem Scheine einer brennenden Kerze in der Entfernung eines Zolles von der Seite der Flamme aus. Dies geschah des Abends um 8 Uhr, und am folgenden Morgen um 6 Uhr war es noch, ohne in die Hand genommen zu sein, ein wenig leuchtend. Der Versuch wurde im verflossenen Winter angestellt, und noch vor Tagesanbruch verschloß ich dieses Stück in eine für das Licht völlig undurchdringliche Schachtel. [**142**] In der darauf folgenden Nacht öffnete ich sie und fand das Mineral zwar an sich nicht mehr leuchtend, allein dies erfolgte sehr bald, als ich es in der Hand zu erwärmen anfing, und selbst am Abend des zweiten Tages (also nach 48 Stunden) wurde die Phosphoreszenz desselben durch den Hauch meines Mundes noch deutlich erregt.

§ 10.

Der Satz, daß Kälte das Lichteinsaugen, Wärme hingegen das Leuchten (Lichtausströmen) der Lichtsauger befördert, berechtigt ferner zu dem Schlusse, daß keiner von diesen dem Lichte ausgesetzt gewesenen Phosphoren im Finstern leuchten würde, wenn es anginge, die Temperatur derselben gehörig zu erniedrigen. Der Wärmestoff scheint also die Verbindung aufzuheben, die die Lichtsauger mit dem Lichte eingehen, und das könnte ein Argument für diejenigen werden, welche Licht und Wärme als zwei ihrer Natur nach voneinander verschiedene Prinzipien betrachten. Wenn man aber die Erscheinungen des Lichtes aus einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte betrachtet, wenn man mit vieler Wahrscheinlichkeit

die Elektrizität als Grundursache aller Lichtphänomene betrachten kann; so wird es nicht minder wahrscheinlich, daß das Sonnenlicht auf der Oberfläche zwischen den **Elementarpolen** der ihm ausgesetzten Körper in seine **elektrischen** Grundprinzipien, nämlich in +E und —E **zerlegt** wird, und daß die darauf folgende **allmähliche** Vereinigung dieser voneinander getrennten **Lichtelemente** der wahre Grund ihrer Phosphoreszenz ist. [**143**] Metalle und leitende Flüssigkeiten mögen gerade deshalb zu dieser Art von Phosphoreszenz unfähig sein, denn in ihnen muß die Vereinigung von + E und — E zu schnell oder vielmehr in demselben Moment, da sie die Wirkung des Lichtes erfahren, erfolgen. Aus derselben Ursache wirkt ohne Zweifel auch das Wasser, ein guter elektrischer Leiter, auf die Phosphoreszenz der trockensten und am hellsten leuchtenden Stellen des weißen Schreibpapieres so sehr vernichtend, wie ich dies im nächsten Paragraph zeigen werde. Sollte diese Ansicht (wie ich daran gar nicht zweifle) dereinst völlig erwiesen werden, so läßt sich von der lichtentwickelnden Wirkung der Wärme auf die dem Lichte ausgesetzt gewesenen Lichtsauger eine Erklärung geben, die der Hypothese nicht widerspricht, daß nämlich Licht- und Wärmestoff ihrer Natur nach gleich sind. Die Wärme, indem sie den Phosphor ausdehnt, entfernt die Elementarteile desselben und **schwächt** dadurch wahrscheinlich die ihnen eigentümliche polarische Kraft, mittels der sie das Licht zersetzen und anziehen; daher kann die Vereinigung der Lichtelemente, folglich die Lichtentwicklung, in der Wärme schneller stattfinden.

Zwar habe ich, aller angewandten Mühe unerachtet, an den dem Sonnenlichte ausgestellt gewesenen Lichtsaugern mittels des *Volta*schen Kondensatorelektrometers keine Spur von Elektrizität wahrnehmen können; allein bis jetzt ist es auch niemand gelungen, die Elektrizität der Elementarteile der Körper am Elektrometer sichtbar darzustellen, obgleich ich ihre Existenz und Wirksamkeit auf einem andern Wege, wenigstens bei den Metallvegetationen, [**144**] offenbar erwiesen habe (m. s. meine Abhandl. De l'influence de l'Elektricité galvan. etc. in den Annal. de Chimie, T. 63, S. 5, 1807).

§ 11.

Außer der Temperatur hat auch der hygroskopische Zustand der Körper einen sehr wichtigen Einfluß auf die Phosphoreszenz derselben. Aus einigen Beobachtungen glaube ich schließen zu können, daß die Phosphoreszenz der Lichtsauger im Verhältnis ihrer Trockenheit oder im umgekehrten Verhältnis ihres Wassergehaltes steht. Daher sah *Beccari* weißes Papier, worauf eine erhitzte Metallplatte eine Weile gelegen hatte, und das nachher dem Lichte ausgesetzt worden war, an denjenigen Stellen in der Finsternis vorzüglich leuchten, die das heiße Metall berührt hatte. Die Ursache davon scheint bisher nicht erkannt worden zu sein; daß aber die durch das heiße Metall bewirkte Verdunstung der im Papier stets enthaltenen Feuchtigkeit der wahre Grund der dadurch entstehenden stärkeren lokalen Phosphoreszenz ist, davon habe ich mich hinlänglich überzeugt. Nicht allein Metalle, sondern auch andere, sowohl unelektrische als halbelektrische Substanzen, als z. B. Glas, Mineralien, bringen, wenn sie gehörig erhitzt auf das Papier gebracht werden, dieselbe Wirkung hervor; ja selbst die lokal darauf angewandte Hitze ist ganz allein schon zureichend, dies zu bewerkstelligen. Das so präparierte weiße Papier behält die verstärkte Phosphoreszenz an den früher erhitzten Stellen tage-, wochen-, ja monatelang; [**145**] allein durch Wiedererstattung der entzogenen Feuchtigkeit, wenn man nämlich mit einem feuchten Pinsel über diese Stellen hinfährt, wird die Phosphoreszenz sogleich vernichtet, und alle feuchten Züge erscheinen nachher vollkommen dunkel. Es ist bei Anstellung dieses Versuches wohl zu merken, daß die Erhitzung der auf das Papier zu bringenden Körper durchaus nicht so weit getrieben werden darf, daß es dadurch im mindesten angegriffen oder gebräunt werden könnte. Der geringere Wassergehalt des Chlorophans, verbunden mit seinem dichten und gleichartigen Gefüge, mag also wohl der Hauptgrund seiner großen Lichtkapazität sein; denn wenn man auch wirklich andere Flußspatarten ihres inhärierenden Wassers, durch Erhitzung derselben, berauben wollte, so würden sie dadurch nicht nur zerspringen, sondern ihre Textur würde auch ungleichartig, ferner würden sie auch ihres inhärierenden Lichtanteils beraubt werden; Umstände, die ohne allen Zweifel ihre Lichtattraktionsfähigkeit herabstimmen müssen.

§ 12.

In gewissen Fällen bestimmt die Gegenwart des Wassers die Phosphoreszenz, in keinem aber die lichtsaugende Eigenschaft der Körper. So z. B. leuchtet, nach *Pelletiers* Beobachtung, der kaustische mit Wasser gelöschte Kalk, solange er heiß ist, im Finstern. Auch in diesem Falle ist wahrscheinlich das Licht bei dem Brennen des Kalkes zwischen den Elementarteilen desselben zersetzt worden, und es ist möglich, daß das Wasser, vermöge seiner leitenden Kraft, nebst der dabei entstehenden Hitze, die Vereinigung von + E und — E bewirken. [**146**] Es ist aber auch möglich, daß hier eine wahre Oxydation stattfindet, denn die Basis des Kalkes ist ein höchst oxydables Metall, das wahrscheinlich mehr als eine Oxydationsstufe hat. In der Glühhitze, in welcher der Kalk gebrannt wird, kann das gemeine Oxyd, d. h. der Kalk, eine angehende Desoxydation erlitten haben. Bei der Löschung mit Wasser kann nun die gewöhnliche Oxydationsstufe teils auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser, teils mittels der in dem porösen Kalk stets enthaltenen atmosphärischen Luft wiederhergestellt werden. Im ersteren Falle mußte der Wasserstoff des Wassers gasförmig frei werden. Dies erfolgt nun zwar nicht, allein es scheint, daß der Wasserstoff sich während seiner Entstehung mit dem Stickstoff der atmosphärischen Luft (welche sowohl im porösen Kalk als auch im Wasser selbst stets enthalten ist) zu Ammoniak verbindet, denn der sich bei dem Löschen des Kalkes entwickelnde alkalische Dunst, der die blauen Pflanzenfarben in grüne umwandelt, kann wohl nur dem Ammoniak zugeschrieben werden, da wir bis jetzt kein anderes in dieser Temperatur flüchtiges Alkali kennen. Auch habe ich den in einem Glase befindlichen, mit vielem Wasser übergossenen Kalk (so daß die Flüssigkeit wenigstens einen Zoll hoch über ihm zu stehen kam) nie leuchten gesehen, welches in der Tat darauf hindeutet, daß die atmosphärische Luft dabei einen gewissen Anteil hat.

§ 13.

Die festesten vorher dem Lichte ausgesetzt gewesenen Stücke von *Cantons* Phosphor habe ich stundenlang unter Weingeist und selbst unter Wasser fortleuchten gesehen. Ich glaubte

die leitende Flüssigkeit würde im Inneren des vermeintlichen Schwefelkalkes eindringen und dadurch schnell die Phosphoreszenz vernichten; [147] allein ich fand diese Stücke unverändert; die Flüssigkeit war gar nicht eingedrungen, ja das Leuchten wurde sogar noch stärker, wenn die angewandte Flüssigkeit wärmer als die umgebende Atmosphäre war; aber im letzteren Falle hörte es auch eher auf. Dies gab mir Veranlassung, den *Canton*schen Phosphor chemisch zu prüfen, und ich fand, daß er keineswegs, wie man bisher glaubte, ein Schwefelkalk, sondern ein basischer schwefeligsaurer Kalk ist, der kaum eine Spur von Schwefelkalk enthält[7]). Im heißen Wasser wird nur wenig und noch weniger im kalten davon gelöst. Die Lösung ist wasserhell und verrät durch ihren äußerst schwachen Geruch nur eine Spur von Schwefelwasserstoffgas. An freier Luft bilden sich auf der Oberfläche Häutchen von kohlensaurem Kalk. Mit essigsaurem Blei entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich still und beinahe vollständig in Essigsäure auflöst und nur eine kaum sichtbare Spur eines bräunlichen Präzipitats, nämlich Schwefelblei, zurückläßt. Säuren entwickeln aus jener Lösung fast keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff, und ein darüber gehaltenes, mit essigsaurem Blei benetztes Papier wird nicht geschwärzt. Auch wenn man den *Canton*schen Phosphor, dessen beste Bereitungsmethode ich weiter unten zeigen werde, in einem polierten silbernen Schälchen mit Wasser kocht, so wird der Silberschein des Metalls kaum merklich verändert. Der Rückstand nach dem Auskochen dieses Phosphors, mit schwacher Essigsäure übergossen, gibt ohne Aufbrausen den Rest seines noch darin befindlichen freien Kalkes an diese Säure ab. [148] Es bleibt dann als Hauptbestandteil schwefligsaurer Kalk zurück, der mit Vitriolöl sogleich eine Menge erstickender Dämpfe von schwefliger Säure ausstößt. Hieraus wird es nun einleuchtend, warum der *Canton*sche Phosphor, den ich zu meinen Versuchen anwandte, der Einwirkung des Wassers so gut widerstand; denn der schwefligsaure Kalk ist wenigstens noch zehnmal weniger darin auflöslich als der schon sehr unauflösliche Gips oder schwefelsaure Kalk.

§ 14.

Da fast alle Körper, ausgenommen Metalle und Flüssigkeiten, lichtsaugende Fähigkeit äußern, so wird es wahrschein-

lich, daß die durch den Stoß bewirkte Phosphoreszenz (als z. B. die zweier aneinander geriebener Quarzstücke, der geriebenen Blende, des Dolomits usw.), sowie auch die, welche man erblickt, wenn man gröblich gepulverte Mineralien (z. B. Apatit, kohlensaure Kalkarten usw.) auf heiße (nicht glühende) Metallplatten streut, von dem Lichte abhängt, welches diese Körper früher eingesogen und zwischen ihren Elementarteilen aufbewahrt hatten. *Dessaignes* hat uns über die Phosphoreszenz durch den Stoß eine sehr interessante Abhandlung geliefert (s. Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. VIII, S. 70), ich kann ihm aber in der Meinung, als wenn der Wassergehalt wesentlich zur Phosphoreszenz vieler von ihm untersuchten Substanzen notwendig sei, nicht ganz beistimmen. In allen den von ihm bemerkten Fällen, in welchen das Wasser aus den Phosphoren durch hohe Temperatur ausgetrieben wurde, [**149**] und sie später weniger oder auch gar nicht mehr phosphoreszierten, konnte das früher eingesogene Licht nicht nur durch die starke Hitze entwickelt, sondern auch die Textur dieser Körper verändert worden sein. *Dessaignes* führt sogar selbst mehrere Beispiele an, als den Borax und *Balduins* Phosphor, deren Phosphoreszenz durch einen gewissen Temperaturgrad, der gerade hinreichte, den Wassergehalt (nicht das ihnen inhärierende Licht) zu entfernen, sehr erhöht wurde. Auch kann man, wie *Dessaignes* bemerkt, weder im Diamant, noch im Glase, die doch, besonders ersterer, sehr phosphorisch sind, einen Wassergehalt vermuten, und der Nertschinskische Flußspat scheint gerade wegen seines geringen oder vielleicht gar nicht existierenden Wassergehaltes unter allen Flußspatarten die größte Phosphoreszenz zu besitzen (m. s. § 5). Es gelang *Dessaignes*, durch Kalzination im heftigsten Feuer schwefelsauren Ton und Pottasche dergesalt ihres inhärierenden Lichtanteiles zu berauben, daß sie nachher durch Druck oder Stoß gar nicht mehr leuchteten. Ein Tropfen Wasser, den er zu diesen kalzinierten Massen fügte und damit durchrieb, gab ihnen ihre frühere Phosphoreszenz nicht unmittelbar wieder; sie mußten zu dem Ende aufs neue durchgeglüht werden, welches ohne Zweifel auf ihre Textur Einfluß haben und sie des zugefügten Wassers wieder berauben mußte. Der Satz, den ich oben anstellte (§ 11), daß nämlich die lichtsaugende Eigenschaft der Körper im umgekehrten Verhältnis ihres Wassergehaltes steht, ist also wenigstens insofern gültig, als man darunter den wägbaren Wasseranteil versteht.

[**150**] § 15.

Dessaignes fand Glas, Quarz, Diamant, erdige Verbindungen usw., von dem ersten Grade des Rotglühens an bis zur Weißglühhitze weder durch Stoß, noch durch Reiben leuchtend. Sie wurden es aber im höchsten Grade, wenn sie (gleichviel ob im Hellen oder im Finstern) bis unmittelbar unter der Rotglühhitze erkaltet waren, und von diesem Hitzegrade bis zur gewöhnlichen Temperatur nahm die durch Stoß und Reibung bewirkte Phosphoreszenz immer mehr ab, bis sie endlich ihr Minimum bei einer Temperatur von — 22,5° C. erreichte. Es ist möglich, daß die Quelle des in der Glühhitze aus allen Körpern ausströmenden Lichtes nicht in dem angehäuften Wärmestoff selbst, sondern in dem abwechselnden Trennen und Wiedervereinigen der Elektrizitäten zu suchen ist, die sich zwischen den ausgedehnten Elementarteilen in ihrem Gleichgewicht gestört finden. Es ist aber auch möglich, daß die Körper während ihres Erkaltens einen Teil des Lichtes der Glühhitze als + E und — E in sich schlucken. Auf jeden Fall aber scheint Stoß und Reibung auf die Phosphoreszenz der harten Körper durch Temperaturerhöhung zu wirken, welche die Vereinigung von + E und — E, mithin die Lichtentwicklung, begünstigt; denn daß die Temperatur hier die Hauptrolle spielt, sieht man offenbar daraus, daß in einer sehr niedrigen Temperatur (von — 22,5° C.) derselbe Stoß, dieselbe Reibung, keine Phosphoreszenz hervorbringen.

§ 16.

[**151**] Man darf aber das aus erwähnten Körpern durch Stoß und Reibung entwickelte Licht nicht als der Glühhitze angehörig betrachten. Folgende Beobachtung macht es vielmehr sehr wahrscheinlich, daß es mit dem elektrischen Funken übereinkommt. Das nach *Howard*s Art bereitete sogenannte *Brugnatelli*sche Knallsilber kann man, wenn man es zwischen einem Schraubstock nach und nach auch noch so stark zusammenpreßt, nicht zur Detonation bringen. Fügt man aber ein kleines Stückchen Glas zum Knallsilber, und preßt man es dann entweder mit dem Schraubstock oder auch nur mit einer Kneifzange, so fulminiert es in demselben Augenblick, da das Glas zerspringt. Nun ist es aber einesteils bekannt, daß der kleinste kaum sichtbare elektrische Funken schon hinreicht,

die Explosion des Knallsilbers zu bewirken, und andernteils habe ich Schießpulver gar nicht und Phosphor nur erst nach oft wiederholtem Reiben und Zusammenpressen zwischen den springenden Glasstückchen auf dieselbe Art entflammen können; daher wird es wahrscheinlich, daß dasjenige Licht, welches sich beim Zerspringen des Glases und einiger andern harten Körper entwickelt, nicht dem der Glühhitze, sondern vielmehr dem des elektrischen Funkens analog ist. Das Knallsilber bedarf allerdings zu seiner Explosion einer weit geringeren Hitze (nur 187° C.) als das Schießpulver, welches letztere sich aber allemal in der eigentlichen Glühhitze entzündet. Wenn nun aber das aus dem Glase durch Stoß oder Abreiben entwickelte Licht identisch mit dem der Glühhitze wäre, so müßte sich ja das Schießpulver auch dadurch entzünden lassen.

[152] § 17.

Indessen kann doch in mehreren Fällen durch Stoß oder Reibung harter Körper besonders ungleichartiger gegeneinander ein wahres Glühen der abgeriebenen Teilchen hervorgebracht werden. Dann aber muß der Stoß oder die Reibung schnell und heftig sein; auch geschieht dies vorzüglich dann, wenn die abgeriebenen, bis zum Glühen erhitzten Teilchen, wenigstens des einen der aneinander geriebenen Körper, ihrer Natur nach brennbar sind und in diesem glühenden Zustande dem Sauerstoff der Atmosphäre begegnen, wie es bei den abgerissenen Stahlteilchen, die durch die Gewalt des Schlages gegen einen scharfen Feuerstein abspringen, stattfindet.

§ 18.

Die Phosphoreszenz der lichtsaugenden Körper läßt, abgesehen von dem dabei wahrscheinlich stattfindenden elektrischen Prozeß, noch zwei Hauptansichten zu. Entweder wird das Licht materiell von den Lichtsaugern aufgenommen, oder es erregt nur das schon in ihnen vorhandene Licht; im letzteren Fall würde es also nur als Inzitans desselben dienen. Diese letztere Ansicht hegte einst *Zanotti* (m. s. Com. Inst. Bonon. Vol. VI); sie wird aber durch folgenden Versuch widerlegt, und dagegen die erstere Meinung von der materiellen Einsaugung des Lichtes weit wahrscheinlicher. Wenn man nämlich

einen der vorzüglichsten Lichtsauger, z. B. *Cantons* Phosphor, nachdem er dem Lichte ausgesetzt worden, im Finstern auf eine recht heiße (nicht glühende) eiserne Schaufel legt, so sieht man ihn, etwa eine Minute lang, ungewöhnlich stark leuchten. [**153**] Das Licht strömt nur aus der dem Lichte zugekehrt gewesenen Seite, nimmt schnell ab und verlischt endlich ganz. Läßt man nun den Phosphor, indem man den Zutritt des Lichtes aufs sorgfältigste vermeidet, in der Finsternis erkalten, während man die Schaufel zum zweiten Male erhitzt, und legt man ihn nun wieder auf diese heiße Schaufel, so wird er durchaus nicht eher wieder phosphoreszieren, als bis man ihn aufs neue dem strahlenden Lichte, sei es nun Sonnen- oder Kerzenlicht, ausgesetzt hat. Dies kann man mit einem und demselbem Stück so oft, als man will, wiederholen. Wenn nun die Ursache des Leuchtens oder das Licht in dem Phosphor stets vorhanden wäre, so müßte er, wenigstens nach dem Erkalten im Finstern, durch dieselbe Hitze wieder phosphoreszieren. Da das aber nicht eher erfolgt, als bis er aufs neue vom strahlenden Lichte getroffen worden ist, so läßt sich offenbar daraus schließen, daß er dasselbe in sich schluckt und in der Wärme wieder von sich gibt, welches zugleich der sicherste Beweis für die Materialität des Lichtes ist; denn etwas, das absorbiert und wieder expelliert werden kann, muß notwendig Materie sein.

§ 19.

Unter allen Einwendungen, die man sowohl in älteren als auch besonders in neueren Zeiten gegen die *Newton*sche Theorie gemacht hat, scheint mir keine, wenigstens von denen, die mir bekannt worden sind, von der Art zu sein, daß man sie nicht mit Anwendung einiges Scharfsinns widerlegen könnte; nur die Beobachtungen *Zanottis* (a. a. O.), *Wilsons* [**154**] (in dessen Schrift: A Series of Experiments etc. im Auszug in *Gehlens* Samml. zur Phys. u. Naturg., I. Bd., ferner in *Krünitz'* Encyklopädie, 78. T., S. 349) und einiger anderer Physiker, welche insgesamt dem berüchtigten *Beccaria*schen Versuch (s. Philos. Transact., Vol. LXI, S. 112, wie auch *Priestleys* Gesch. des Lichtes, S. 267) widersprechen und dagegen beweisen, »daß keiner von allen bisher bekannten Lichtsaugern dasjenige farbige Licht im Finstern wieder von sich strahlt, welches man (entweder mittels des Prismas oder durch farbige Gläser)

auf ihn hat fallen lassen; sondern daß jeder nur mit dem ihm eigentümlichen Lichte leuchtet« — nur diese nicht länger in Zweifel zu ziehenden Tatsachen widerstreiten meines Erachtens wirklich der Theorie des unsterblichen Engländers.

§ 20.

Nicht allein den Chlorophan, *Cantons* und den Bononischen Phosphor, sondern auch die von *Beccari* entdeckten Lichtsauger, von denen einige sehr hell, aber weit kürzere Zeit (gewöhnlich nur 6—10 Sekunden) leuchten als z. B. weißes Papier, geschmolzener Zucker, kalzinierter Alaun, fibröser Gips und viele andere Mineralien, habe ich dem durchs Prisma veränderten farbigen Licht ausgestellt, ohne auch nur eine dieser Substanzen mit der empfangenen Farbe leuchten sehen zu können. Alle hatten immer nur einen und denselben bleichen Schein, sie mochten dem natürlichen oder dem blauen, grünen, gelben, roten usw. Lichte ausgesetzt gewesen sein. Nur in der Intensität der Phosphoreszenz war ein bedeutender Unterschied zu bemerken. [**155**] Den höchsten Grad erreichten sie unter übrigens gleichen Bedingungen im freien Sonnenlicht; schwächer leuchteten die Phosphore, die im gebrochenen blauen und violetten Strahl gestanden hatten, und so abwärts immer schwächer, endlich am schwächsten diejenigen, die vom äußersten Rot getroffen worden waren. Dies stimmt mit *Wilsons* Beobachtungen vollkommen überein.

§ 21.

Auf eine ebene geglättete weiße Visitenkarte ließ ich das ganze prismatische Farbenlicht fallen und zog sie nach einigen Minuten schnell in eine absolute Dunkelheit, in der ich meine Augen schon einige Zeit vorher zu einer größeren Empfindlichkeit vorbereitet hatte. Nur die Hälfte des Spektrums, nämlich vom grünen bis zum violetten Strahl, sah ich durchweg mit gleichfarbigem oder vielmehr mit farblosem gleichen Schein leuchten; die andere Hälfte fehlte ganz und mochte wohl schon in der kurzen Zeit, etwa zwei Sekunden, verschwunden sein, die erforderlich waren, um die Karte aus dem Hellen ins Dunkle vor meine Augen zu bringen. Der hellste Schein zeigte sich auf der vom blauen Strahl

getroffenen Stelle und nahm von da aus nach beiden Rändern zu ab. Unter den vorzüglichsten Stücken von *Canton*s Phosphor fand ich einige, nachdem sie dem natürlichen Sonnenlichte ausgesetzt gewesen waren, schwach bläulich, andere ein wenig stärker rötlich, fast mit dem Scheine glühender Kohlen leuchten. Zwei solche Stücke, das eine bläulich, das andere rötlich leuchtend, legte ich auf eine glühende eiserne Schaufel und stellte sie so in das prismatische Spektrum, daß die Phosphore nur vom roten Licht getroffen werden konnten. [**156**] Nach dem völligen Erkalten trug ich sie in die Finsternis und sah jeden Phosphor mit der ihm eigentümlichen Farbe, d. h. den bläulichen bläulich, den rötlichen rötlich, beide aber nur sehr schwach leuchten. Derselbe Versuch wurde darauf im blauen prismatischen Strahl wiederholt. Beide Phosphore leuchteten nun zwar stärker, aber dennoch behielt ein jeder denselben Schein bei, den er auch, wenn er dem natürlichen Sonnenlichte ausgesetzt worden war, zu zeigen pflegte. Der rötlichleuchtende, von dem man nach *Newton*s Farbentheorie vermuten konnte, daß er den blauen Strahlen gar keinen Zutritt im Inneren seiner Masse vergönnt hätte, phosphoreszierte sogar noch ein wenig besser als der andere. Einige andere weniger leuchtende *Canton*sche Phosphorstücke, deren Schein ins Bläuliche zog, wurden nur dann im Finstern phosphoreszierend befunden, wenn sie vom unveränderten Sonnen- oder Kerzenlicht oder auch vom blauen prismatischen Strahl getroffen worden waren. Rotes Licht hatte gar keine merkliche Wirkung darauf.

§ 22.

Einige Stücke Chlorophan dem blauen, andere dem roten prismatischen Strahle ausgesetzt, leuchteten insgesamt in der Dunkelheit; aber die ersteren heller und länger als die letzteren. Selbst nach 48 Stunden war die Phosphoreszenz der ersteren durch die Wärme der Hand und des Hauches wieder zu erregen, welches mit den Stücken, die im roten Lichte gestanden hatten, schon nach Verlauf von 30—36 Stunden nicht mehr gelang. [**157**] Am hellsten und dauerndsten leuchteten indes stets diejenigen Chlorophane, die ich unmittelbar dem freien Sonnenlichte ausgesetzt hatte. Um nicht bei diesen Experimenten auf Anomalien zu stoßen, ist es durchaus notwendig, nur solche Stücke des Minerals anzuwenden,

die eine gleich lange Zeit, wenigstens vier bis sechs Wochen, in einer absoluten Finsternis gelegen haben; auch muß man sie schnell aus dieser Finsternis in das zu prüfende Licht stellen und sie ebenso schnell, indem man sorgfältig jedes fremde Licht meidet, wieder in die Dunkelheit hinüberziehen. Die bleiche Phosphoreszenz des Chlorophans wird in diesen Versuchen weder durch das natürliche, noch auch durch das farbige Licht im mindesten verändert; nur in den Fällen, wo das Mineral das *Maximum* des Leuchtens erreicht hatte, als z. B. in den ersten Sekunden, nachdem es dem freien Sonnenlichte ausgesetzt gewesen war, spielte der Schein ins Grüne fast ebenso, wie es bei gehöriger Erhitzung des Chlorophans zu geschehen pflegt. Einige der am besten leuchtenden Stücke von *Canton*s Phosphor habe ich dagegen in den ersten Sekunden, nachdem das Sonnenlicht darauf gewirkt hatte, deutlich rosenrot, hierauf (etwa nach zehn Sekunden) gelblich und endlich bleich leuchten gesehen. Mit dem einen Haselnuß großen Stücke Chlorophan konnte ich in der ersten Viertelstunde, nachdem ich ihn aus dem Sonnenscheine genommen hatte, die Ziffern meiner Taschenuhr in der Dunkelheit erkennen.

§ 23.

[**158**] Wenn man eine solche Vorrichtung getroffen hat, daß man die Körper sehr schnell, spätestens innerhalb zwei Sekunden, aus dem Lichte in eine absolute Finsternis ziehen kann, in der man sich wenigstens zehn Minuten früher schon befunden haben muß, um die Augen zu einer größeren Empfindlichkeit vorzubereiten: so findet man (wie schon *Beccari* und *Wilson* lehrten), daß alle hellfarbigen, besonders weiße Körper, Metalle und Flüssigkeiten ausgenommen, Lichtsauger sind. Allein die Phosphoreszenz derselben, obgleich sie oft sehr stark ist, dauert gewöhnlich nur sechs bis acht Sekunden. Ich untersuchte verschiedene farbige Papiere und fand, daß ihre Phosphoreszenz stets im Verhältnis zu der Helle ihrer Farbe steht. Dasselbe gilt auch von allen andern Körpern. Je mehr sich die Farbe dem Dunkeln oder Schwarzen nähert, desto geringer ist das Leuchten. Ein berlinerblaufarbiges Papier leuchtete gar nicht; die umgekehrte weiße Seite leuchtete sehr gut. Ein hellgelbes ebensogut wie ein weißes, und diesen fast gleich dasjenige rote Papier,

welches man gewöhnlich als Umschlag auf den Stereotypbänden der französischen Klassiker sich findet. Auf letzterem fand ich öfters einzelne ausgezeichnet hell leuchtende Punkte, die ich bei genauer Untersuchung für Pinselhaare oder andere fremdartige Substanzen erkannte, welche wahrscheinlich mit der Farbe zugleich darauf gebracht sein mußten. Nierenförmig kristallisiertes Bergblau oder Kupferlasur aus Sibirien, wie auch ein schöner Aquamarinkristall leuchteten schwach, besser verschiedene farbige gemeine Flußspatarten und noch besser eine Art fibrösen Gipses, der mir in St. Petersburg unter dem Namen Miemit gegeben wurde. [**159**] Von allen diesen Substanzen leuchtete keine einzige mit derjenigen Farbe, die sie im Tageslicht zeigte, sondern jede gab nur einen bleichen, farblosen Schein von sich, etwa wie der von angehender Dämmerung. Bei einigen, besonders an dem roten Umschlage der Stereotypausgaben, konnte ich zwar den farbigen Grund undeutlich durchschimmern sehen, ohne jedoch die Farbe selbst, die mir, wie in später Abenddämmerung, bräunlich schien, genau zu erkennen. Eine der angenehmsten hierher gehörenden Erscheinungen ist das Leuchten eines dem Sonnenlichte ausgestellt gewesenen Kupferstiches; die darauf befindlichen lichten Stellen erscheinen im Dunkeln am leuchtendsten, die dunkeln hingegen dunkel; kurz, man sieht eine vollkommen getreue leuchtende Kopie vom ganzen Kupfer.

§ 24.

Die Ursache der zuerst von *Wilson* beobachteten Erscheinung, daß das blaue Licht auf die Phosphoreszenz der Lichtsauger weit kräftiger als das rote wirkt, kann mit einiger Wahrscheinlichkeit aus der größeren Hitze des letzteren erklärt werden; denn *Leslie* bestimmt sie auf 16mal größer als die des blauen Lichtes, und ich habe gezeigt (m. s. § 8), daß die lichteinsaugende Kraft einer jeden Substanz im umgekehrten Verhältnis ihrer Temperatur steht. Es ist aber hierbei nicht nicht so sehr auf die von der ganzen Masse des Lichtsaugers angenommenen Temperatur, als vielmehr auf diejenige Rücksicht zu nehmen, die auf seiner äußersten Oberfläche zwischen den Elementarteilchen desselben erregt wird, welche letztere weit beträchtlicher sein kann, als jene [**160**] (m. s. die interessanten Versuche von *Gay-Lussac* und *Thénard* in *Schweiggers* Journal für Chemie u. Physik, Bd. V, S. 229).

Obgleich man sich vorläufig mit dieser Erklärung begnügen kann, weil eine bessere noch zurzeit mangelt, so ist doch zu berücksichtigen, daß das blaue und violette Licht auf Metalloxyde, auf weißes salzsaures Silber und einige andere Körper gewisse chemische Wirkungen äußert, die dem roten Lichte in weit geringerer Intensität zukommen, und die sich durch die geringere wärmende Kraft des ersteren nicht füglich erklären lassen. Beiläufig muß ich hier noch anmerken, daß die lichtsaugende Eigenschaft allen Körpern, ebenso veränderlich, wie die von *Leslie* oder *Rumford* beobachtete wärmestrahlende Kraft, zuzukommen scheint; nur läßt sie sich an einigen Substanzen wahrscheinlich deswegen nicht wahrnehmen, weil das absorbierte Licht zu schnell aus ihnen (als z. B. aus den Metallen) ausströmt. Es fragt sich in der Tat, ob wir überhaupt dunkle, vom Licht beschienene Körper und selbst die Planeten sehen würden, wenn sie nicht die Fähigkeit besäßen, das erhaltene Licht auf ihrer Oberfläche zu absorbieren und wenigstens so lange bei sich zu behalten, daß das Auge bei dem Ausströmen desselben eine deutliche Empfindung von der Form ihrer Oberfläche erhalten kann? *Euler* meinte einst, daß, nach der *Newton*schen Ansicht, nicht die an sich dunkeln, vom Lichte leuchtender Körper beschienenen Dinge, sondern die leuchtenden Körper selbst in ersteren, wie in Spiegeln gesehen werden müßten. Ihm zufolge dürfte nach der *Newton*schen Theorie nicht der Mond selbst, sondern das von demselben reflektierte Sonnenbild gesehen werden (s. *Fischer*s physik. Wörterbuch, Art. Licht, Bd. III, S. 273). **[161]** Meines Erachtens läßt sich *Euler*s Einwurf nicht ganz durch die angenommene Rauhigkeit der Oberflächen der Körper widerlegen; denn das Auge empfindet oder sieht deutlich die Form der glättesten Körper, als z. B. der Spiegel, und nur dann wird es darin das Bild des leuchtenden Körpers (z. B. das Sonnenbild) gewahr, wenn dieser leuchtende Körper und das Auge mit der Fläche des Spiegels gleiche Winkel bilden. In jeder andern Stellung sieht es den Spiegel selbst.

§ 25.

Auf noch weit größere Schwierigkeiten stößt man, wenn man es wagt, eine andere Beobachtung *Wilson*s oder vielmehr *Zanotti*s (denn letzterer stellte sie weit früher an; m. s. hierüber *Seebeck*s Abhandlung und eigene Versuche in *Göthe*s Farben-

lehre, 2. T., S. 710) zu erklären; nämlich die schon oben erwähnte (§ 19), daß jeder Lichtsauger nur mit dem ihm eigentümlichen Lichte leuchtet, nie aber dasjenige farbige Licht im Finstern von sich strahlt, welches man vorher mittels farbiger Gläser oder mittels des Prisma auf ihn hat fallen lassen. Nach der *Newton*schen Theorie kann man nicht annehmen, daß rotes oder blaues prismatisches Licht, welches durch zwei, drei oder mehr Prismen hindurchgeleitet worden, noch immer mit einem wirkenden Anteil weißen (unzersetzten) Lichtes verbunden sei; und gesetzt, es wäre, so könnten doch unmöglich die in der Dunkelheit stets rötlich leuchtenden Phosphore durch Aussetzung derselben ins blaue, d. h. ins dunkelste Licht des prismatischen Spektrums, stärker leuchten, als wenn man sie einem gleich schwachen natürlichen Tageslichte oder auch dem weit helleren prismatischen Rot aussetzt (m. s. § 21). [**162**] Da nun dies wirklich erfolgt, so sehe ich mich gegenwärtig gezwungen, ganz der *Newton*schen Ansicht entgegen, anzunehmen, daß blaues Licht mittels rötlich leuchtender Phosphore in rotes und dieses wiederum mittels bläulich leuchtender Phosphore in blaues usw. verwandelt werden; ferner, daß auch jeder prismatische Farbenstrahl durch weißlich leuchtende Phosphore in bleiches oder weißes Licht, welches, durchs Prisma gesehen, wiederum farbig erscheint, umgeändert werden kann.

§ 26.

Diese aus Tatsachen abgeleiteten Schlüsse berechtigten zu anderweitigen, besonders aber zu zwei wichtigen Folgerungen, nämlich: daß 1. das Licht seiner Natur nach **einfach** oder doch wenigstens nicht zusammengesetzter als die **indifferente** Elektrizität, d. h. die zum vollkommenen Gleichgewicht ausgeglichene Verbindung von $+E$ und $-E$ ist. 2. Daß die Farben von der größeren oder minderen **Schwierigkeit** der Bewegung abhängen, welche das Licht beim **Ausströmen** aus den verschiedenen Oberflächen der Körper erleidet. Neue Tatsachen dienen zur Bestätigung dieser Ansicht. Mittels einer Elektrisiermaschine oder einer geladenen Leydener Flasche kann man Licht selbst in der vollkommenen *Torricelli*schen Leere erscheinen lassen. Der Funken, obgleich weniger lebhaft, hat darin sogar einen größeren Umfang als in der atmosphä-

rischen Luft. [**163**] Das Licht kann also bloß durch Elektrizität, ohne Beitritt irgend eines andern Körpers, ohne Anwendung von fühlbarer Wärme entstehen. Da nun die Wärme ebenso wirkt, da z. B. ein glühender Körper in jeder Gasart und selbst in der *Torricelli*schen Leere Licht verbreitet: so wird es ziemlich wahrscheinlich, daß Licht, Wärme, Elektrizität, drei Wesen, von denen jedes ganz allein für sich eine und dieselbe Hauptwirkung (nämlich die Empfindung der Helle) hervorzubringen vermag, ihrer Natur nach sich gleich und nur in der Art ihrer Bewegung verschieden sind. Das im elektrischen Funken sichtbare Licht ist also nicht den Körpern, wie *Biot* vor einiger Zeit meinte, zuzuschreiben, in denen sich die Elektrizität mit großer Schnelle, wie z. B. in den Gasarten, fortbewegt; denn es erscheint auch dann, wenn der elektrische Schlag durch die *Torricelli*sche Leere geleitet wird. Zwar könnte man in dieser Leere die Gegenwart des von einigen Physikern hypothetisch angenommenen Äthers vermuten; allein der Äther selbst scheint in der Tat mit der indifferenten Elektrizität vollkommen übereinzukommen.

§ 27.

Die Farbe des elektrischen Funkens hängt freilich von dem Medium ab, in dem er hervorgebracht wird, nicht aber die ihn begleitende Lichterscheinung, abgesehen von jeder Farbe. So z. B. sah ich ihn bläulich im wohlgetrockneten Sauerstoff- und kohlensauren Gas; rötlich im Wasserstoffgas, wie auch in einigen transparenten Mineralien, z. B. im Kalkspat; grünlich in einigen Hydrocarbonaten, im Dunste des Alkohols, Äthers usw.; [**164**] besonders aber lebhaft smaragdgrün in dem kalzinierten wasserhellen Chlorophan, den ich seines von Natur ihm inhährierenden Lichtes mittels einer dreistündigen Glühhitze beraubt hatte, und der im Tageslichte, sowohl in der Brechung als auch in der Spiegelung, vollkommen weiß und wasserhell erschien. Von allen diesen Körpern läßt sich doch unmöglich annehmen, daß sie nur das elektrische Licht, und zwar nur dann zersetzen, wenn es in ihrer Masse selbst erzeugt wird. Ein in der Ferne durch dieselben Körper betrachteter elektrischer Funken wird dadurch ebensowenig wie das durch sie hindurchfallende Tageslicht verändert. Also läßt sich mit weit mehr Grund vermuten, daß die Farbe des elektrischen Lichtes von seiner Be-

wegung oder von den Hindernissen abhängt, die ihm das Medium entgegenstemmt, darin es erzeugt wird. Das von ferne durch erwähnte Medien betrachtete Licht behält ohne Zweifel seine einmal angenommene Bewegung und zeigt eben deshalb keine Veränderung der Farbe. Wenn aber der elektrische Funke in diesen Medien erzeugt wird, so widersteht die isolierende Kraft des Minerals, des Dampfes der Gasarten usw. mehr oder weniger seiner Bewegung, das Licht nimmt wahrscheinlich eine bestimmte oszillatorische Bewegung an, und diese kann auch die Farbe bestimmen.

§ 28.

Um hierüber eine klare Idee zu fassen, scheint es mir notwendig, zweierlei mögliche Bewegungen der Lichtstrahlen anzunehmen, nämlich eine stete, propagative in gerader Linie und eine oszillatori[**165**]sche im lateralen Sinne. Nur die letztere ist veränderlich, und die größeren oder kleineren Oszillationen, verbunden mit ihrer Schnelligkeit, scheinen die Farben ganz auf dieselbe Weise wie den Ton einer Saite zu bestimmen. Ein Beweis von der Unveränderlichkeit der geradlinigen Bewegung ist die gleichzeitige Sichtbarwerdung verschiedenartiger Körper, die sich in großen Distanzen vom Beobachter befinden. Weltkörper von verschiedenen Farben werden bei ihrem Aufgange nicht etwa einige früher, andere später, sondern sie werden dem beobachtenden Auge in demselben Moment sichtbar, in welchem die Hindernisse zu wirken aufhören, welche sie verdeckten. Auch sieht man die Farben eines in der Ferne entstehenden Regenbogens nicht nach und nach, sondern alle auf einmal. Dagegen ist die laterale oder oszillatorische Bewegung des Lichtes jedes nur denklichen Grades der Schnelle und Langsamkeit fähig. Allein der Sinn des Gesichtes vermag ebensowenig wie der des Gehöres mehr als sieben Hauptarten dieser letzteren Bewegung wahrzunehmen, die man in den sieben Farben des prismatischen Spektrums am deutlichsten erblickt.

§ 29.

Wenn ein Strahlenbündel *ae* schief auf das Prisma *P* fällt: so werden (wie *Newton* lehrt) alle darin enthaltene Strahlen,

noch ehe sie das Prisma selbst berühren, in einer sehr kleinen Entfernung von der Einfallsfläche nach der Richtung der Perpendikularlinie *de* hingeleitet. [166] Es sei die Grenzlinie, in welcher die attraktive Kraft des Glases zu wirken beginnt oder die Tangente seiner Attraktionssphäre *tu* und *uv*, so müssen, selbst wenn man das Licht als eine vollkommen einfache Substanz betrachtet, einige Strahlen stärker nach *ec*, andere weniger nach *eb* abgeleitet werden, welches sich daraus erklären läßt, daß die Attraktionskraft des Glases allmählich von ihrer Intensität verliert, in dem Maße, als sie Gelegenheit findet, ihre Wirkung auf die Strahlen zu äußern. Dies ist in der Tat allen psychischen und chemischen Gesetzen völlig entsprechend, zufolge deren wir wissen, daß jede Kraft in dem Maße von ihrer Wirksamkeit verliert, als sie ihre Wirkung schon ausgeübt hat. So z. B. kann ein Magnet, der gerade 1 Pfund zu tragen vermag, nicht mehr als nur noch ein einziges Lot an sich behalten, wenn man schon vorher 31 Lot an ihn angehängt hat. Diejenigen Strahlen, welche das Maximum der attraktiven Kraft des Glases *P* erfahren, werden nun also am meisten gebrochen, und ihre Oszillationen müssen aus kleineren und krümmeren Bögen, die schneller aufeinanderfolgen, und deren Diameter die Linie *ec* ist, bestehen als die der weniger gebrochenen Strahlen, welche langsamer oszillieren, weil sie zwar gleich schnell mit jenen fortschreiten, aber dagegen in derselben Zeit weniger krumme und größere bogenförmige Schwingungen machen, deren Diameter die Linie *eb* ($>$ als *ec*) ist. Demnach bestehen die blauen und violetten Strahlen aus den kleinsten und schnellsten, hingegen die roten Strahlen aus den größten und langsamsten bogenförmigen Schwingungen.

§ 30.

[167] Beim Austreten der Strahlen aus dem Prisma findet gerade das entgegengesetzte statt. Der violette Strahl *ecf* durchläuft nunmehr einen längeren Weg *fm* in der Attraktionssphäre des Prismas als der rote Strahl *ebg*, der sich beim Austritte weniger von der Perpendikularlinie *fr* entfernt und in der Richtung *gn* ($>$ als *fm*) fortläuft. Dies scheint zwar gegen die Annahme im vorigen Paragraph zu streiten; allein ich glaube, daß man folgendermaßen darauf antworten kann.

Wenn ein Strahl einmal in eine bestimmte oszillatorische Bewegung versetzt worden ist, so kennen wir bis jetzt kein anderes Mittel, seine angenommene Bewegung, mithin seine Farbe zu verändern, als daß wir ihm entweder einen Strahl von anderer Farbe als die seinige (d. h. solch einen Strahl, der eine von der seinigen verschiedene Bewegung hat) zugesellen, oder daß wir ihn von denjenigen Lichtsaugern absorbieren lassen, die mit einer eigentümlichen, von der seinigen verschiedenen Farbe im Finstern leuchten. Durch eine neue Refraktion, selbst wenn man, wie *Newton* tat, einen Farbenstrahl nach der im ersten Prisma erlittenen Brechung durch mehrere andere hinter dieses gestellte Prismen hindurchleitet, gelingt es keineswegs, die Farbe des Strahles zu ändern. Die Ursache dieses für die *Newton*sche Theorie so wichtigen Nichtgelingens finde ich darin, daß ich als sehr wahrscheinlich annehme, daß jeder einmal in schwingende Bewegung versetzte (farbige) Lichtstrahl nur in einer solchen Richtung durch ein zweites, drittes usw. brechendes Mittel hindurchfährt, in welcher er nicht nur der Attraktionskraft desselben nachgibt, sondern auch auf dem ganzen Wege, von dem ersten bis zum letzten Momente der Refraktion, lauter **aliquote** Teile für seine einmal angenommenen Schwingungen antrifft. [168] Auf dieselbe Art ungefähr bringt der Ton einer gespannten Seite nur solche Schwingungen in dem Resonanzboden eines Instrumentes oder auch auf einer andern gespannten Saite hervor, die mit den ersteren übereinstimmen oder ihnen gleich sind, und eben deshalb wird der Ton des mitklingenden Resonanzbodens nicht verändert. Der Strahl *ecf* kann daher nur in einer solchen Richtung aus dem Prisma hinaustreten, in der er auf dem Wege *fm*, wo ein neues Moment der Brechung eintritt, aliquote Teile für seine Schwingungen antrifft. Dasselbe gilt auch für den roten Strahl *bg* und für jeden andern Strahl. Ich habe im vorigen Paragraph angenommen, der Durchmesser der Oszillationen eines jedes Strahles werde von dem kürzeren oder längeren Wege bestimmt, den er bei seinem Eintritte in die Attraktionssphäre des brechenden Mittels beschreibt. Dies ist allerdings richtig, nur ist es nicht absolut notwendig, wie ich dort, bloß um verständlicher zu sein, annahm, daß dieser beschriebene Weg allemal genau der Durchmesser selbst sei, oder daß die Linie *ec* genau den Durchmesser der Oszillationen des violetten und

die Linie *eb* den der Oszillationen des roten Strahles darstelle. In diesem Falle müßte die Linie *fm* wenigstens ebenso lang oder doch 2mal, 5mal usw. länger sein als *ec*, und die Linie *gn* dürfte nicht kürzer sein als *eb* oder müßte gleichfalls 2mal, 3mal usw. länger sein als *eb*. Da das nun mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, so ist vielmehr anzunehmen, daß der Durchmesser jeder einzelnen Oszillation weit kleiner ist als der von den Lichtstrahlen in der Attraktionssphäre beschriebene Weg. [169] Wenn man z. B. den Durchmesser jeder Oszillation des violetten Strahles $= \frac{1}{10} ec$ annimmt, so wird derselbe Strahl bei *f* in einer solchen Richtung hinaustreten, in der er während des Moments der Austrittsbrechung, d. h. zwischen *f* und *m*, 11 oder 12, oder 13 oder 14 usw. ebensolche ganze Oszillationen machen kann. Die Zahl derselben wird durch die Refraktionskraft des brechenden Mittels bestimmt; nur muß in jedem Moment der Brechung allemal eine gewisse Anzahl ganzer Oszillationen stattfinden, weil ein Bruch hier ebensowenig wie bei den Schwingungen einer Seite möglich ist. Wenn man ferner den Durchmesser der Oszillationen des roten Strahles $= \frac{1}{10} eb$ annimmt, so werden zwischen *e* und *b* ebenso zehn Schwingungen des roten Lichtes, wie zwischen *e* und *c* zehn Schwingungen des violetten Lichtes erfolgen; aber letztere werden kleinere Durchmesser haben als erstere, weil $eb > ec$ ist. Die Linie *gn*, welche den Austritt des Strahles *ebg* bezeichnet, wird also, weil sie kürzer als *eb* ist, entweder 9 oder 8 oder 7 usw. dergleichen ganze Schwingungsdiameter des roten Lichtes enthalten. Man sieht übrigens leicht ein, daß es hier nicht darauf ankommt, die Schwingungen als vollkommen sphärisch zu betrachten; sie können auch Ellipsen sein, und dann gilt das, was ich von den Durchmessern gesagt habe, von den größten Durchmessern dieser Ellipsen.

§ 31.

[170] Die Farben der Körper hängen also von den verschiedenen Schwingungen ab, die ihre an der Oberfläche befindlichen Teilchen den noch nicht in schwingende Bewegung versetzten natürlichen Lichtstrahlen mitteilen. Damit aber ein farbiger Körper (Pigment) dem natürlichen Lichte eine bestimmte oszillatorische Bewegung (d. h. Farbe) erteile, ist es durchaus notwendig, daß dies noch nicht in laterale Bewegung

versetzte Licht zu dem farbigen Körper selbst, sei es auch unendlich wenig in seiner äußersten Oberfläche, eindringe; denn sonst würde es nur mit derselben geradlinigen Bewegung reflektiert, nicht aber in eine neue oszillatorische Bewegung gebracht werden können. Auch sehen wir ja, daß selbst die dichtesten Körper, z. B. das Gold in sehr dünnen Blättern, ein wenig durchsichtig sind. Wenn daher farbige Lichtstrahlen, die schon eine bestimmte oszillatorische Bewegung angenommen haben, auf solche Körper fallen, die im natürlichen Lichte eine andere Farbe als diese Strahlen zeigen, so können letztere (nämlich die Lichtstrahlen) nicht merklich verändert werden, weil sie entweder gar nicht einzudringen vermögen, oder weil sie, falls es geschieht, nur in einer solchen Richtung in die oberflächlichen Moleküle des Pigmentes eindringen, in welcher sie aliquote Teile für ihre Schwingungen antreffen. Indessen scheint es doch, daß die reinsten Farbenstrahlen durch Substanzen, welche im natürlichen Lichte eine ihnen entgegengesetzte Farbe zeigen, einigermaßen verändert werden können. So z. B. bleicht die Farbe des Goldes ganz auffallend, wenn man das reinste blaue Licht in geringer Menge oder vielmehr in einem beim Versuch auszumittelnden Verhältnis, darauf fallen läßt. [171] Dies stimmt nicht sonderlich mit der *Newton*schen Theorie überein, nach welcher die Farbe des Goldes auch dann noch blau, aber nur schwächer gefärbt erscheinen müßte, wenn auch noch so wenig blaues Licht darauf fällt. Es scheint vielmehr, daß in dergleichen Fällen etwas Ähnliches wie bei den Lichtsaugern stattfindet.

§ 32.

Folgende Beobachtung streitet ebenfalls gegen *Newton*s Farbentheorie. Wenn man ein künstliches Weiß, aus zwei kontrastierenden Farben (m. s. meine Abhandl. in *Schweigger*s Journal für Chemie und Physik, Bd. III, S. 161) zusammensetzt und dann darin einen Körper stellt, der im natürlichen Lichte eine andere Farbe zeigt als die beiden Elemente des künstlichen Weiß, so wird seine natürliche Farbe nicht auffallend verändert. Ein scharlachroter Tuchlappen, den man in ein aus Orange und Blau zusammengesetztes Weiß stellt, nimmt zwar einen bräunlichen Schimmer an, aber dennoch prädominiert das Rot. Eine Goldmünze, in ein aus Rot und Bläulichgrün zusammengesetztes Weiß gestellt, behält ihre gelbe

Goldfarbe. Nach *Newton* müßten der Tuchlappen und die Goldmünze entweder die empfangenen Strahlen absorbieren, und dann würden sie schwarz, oder sie müßten vorzugsweise eine Art der elementarischen Farben des künstlichen Weiß reflektieren, und dann würden sie mit der Farbe dieses reflektierten Lichtes, oder endlich sie müßten beide Arten der elementarischen Farbenstrahlen reflektieren, und dann würden sie weiß erscheinen. In keinem Fall aber könnten sie dem Auge eine Farbe darbieten, die in den Strahlen gar nicht enthalten ist, von denen sie beschienen werden.

[**172**] Unmöglich kann ich mich länger auf eine spezielle Anwendung der hier entworfenen Skizze einer neuen Farbentheorie, auf jedes einzelne Lichtphänomen einlassen. Es kostet mir Überwindung, mich bei dem Hypothetischen in der Physik lange aufzuhalten. Meine Hauptabsicht war nur, zu zeigen, 1. daß einige Phänomene, besonders die der Lichtsauger, welche, wenn sie günstig ausgefallen waren, der Triumph der *Newton*schen Theorie hätte werden können, dieser Theorie geradezu widerstreiten; 2. daß man die Entstehung der Farben durch Schwingungen der Lichtstrahlen erklären kann, ohne jedoch zu behaupten, daß sie nur auf diese Weise entstehen können. Apodiktische Gewißheit läßt sich in dieser höchst delikaten Sache nicht erlangen; hier tritt die doppelte, vielleicht nie völlig zu übersteigende Schwierigkeit ein, nicht nur die Natur des Lichtes, sondern auch die des wunderbaren Organes zu erklären, mit Hilfe dessen wir das Licht wahrnehmen. Man vergleiche übrigens, was *Euler*, der zuerst nach *Huygens* das Vibrationssystem mit einigen Verbesserungen und mit besonderer Anwendung auf die Farbenlehre entwarf, über diesen Gegenstand gesagt hat (in seiner Nova Theoria Lucis et colorum in Opusc. varii argum. Berol. 1746; ferner in den Mém. de l'Acad. de Prusse 1752).

§ 33.

Eine in betreff des Lichtes durchgängig und in allen Handbüchern angenommene Lehre ist unter andern auch die, »daß schwarze Körper das Licht gänzlich in sich schlucken, weiße dagegen es vollkommen reflektieren sollen. [**173**] Dies ist aber wirklich eine der irrigsten Vortellungen, und es ist Zeit, ihr ein gleiches Schicksal wie so vielen andern Farbensystemen widerfahren zu lassen, die, seit *Empedokles* überein-

stimmenden Gesichtsausflüssen und *Plato*s symmetrischen Flammen, bis auf den heutigen Tag in dem Meere der Vergessenheit ertränkt worden sind.

Unter allen bisher bekannten Körpern absorbiert keiner das Licht als solches vollkommener als der präparierte Bononische und *Canton*sche Phosphor. Nach diesem folgt die zahlreiche, von *Beccari* und *Wilson* geprüfte Klasse von Lichtsaugern, weißer Zucker, weißes Papier, gebrannte weiße Austerschalen usw. Alle diese Körper sind blendend weiß und sind sogar um so bessere Lichtsauger, je weißer ihre Farbe ist. Dagegen ist bis jetzt noch kein einziger schwarzer oder schwärzlicher Körper bekannt, der auch nur so viel Licht als solches in sich zu saugen vermag, daß man die geringste Spur davon, selbst wenn man ihn aufs eiligste aus dem Lichte in die Dunkelheit bringt, darin zu erkennen vermag. Kohle, die lange Zeit dem freien Sonnenscheine ausgesetzt worden, leuchtet, ins Finstere getragen, nicht, auch dann nicht, wenn man sie auf eine heiße Eisenplatte wirft; es sei denn, die Platte wäre so heiß, daß sie durch den Zutritt des Sauerstoffes der Luft in Brand geriete. Wenn nun aber die Kohle das Licht wirklich unverändert absorbiert hätte, so müßte es, wenigstens in der Hitze, wie aus allen Lichtsaugern (§ 8), wieder daraus entwickelt werden.

§ 34.

[**174**] In der Naturwissenschaft ist es ohne Zweifel besser, die Theorie den Phänomenen, als letztere der Theorie anzupassen. Da ich nun sehe, daß weiße, dem Sonnenlichte ausgestellte Körper fast gar nicht, hingegen schwarze Körper darin sehr stark erhitzt werden; da ferner die ersteren in der Dunkelheit am besten, letztere aber nicht merklich phosphoreszieren: so urteile ich, daß weiße Körper das Licht vorzüglich in sich saugen und es nach und nach als unverändertes Licht wieder von sich geben, hingegen schwarze Körper das Licht in Wärme umwandeln. Wie diese Umwandlung geschieht, ist in der jetzigen Epoche der Wissenschaft zwar noch rätselhaft, doch wage ich folgende Ansicht. Licht, Elektrizität, Wärme scheinen mir ihrer Natur nach eine und dieselbe Substanz, aber durch die Art der Bewegung voneinander verschieden zu sein. Licht entsteht allemal durch die Vereinigung von +E und —E

bei gleichzeitiger Überwindung eines sich dieser Vereinigung entgegenstemmenden Hindernisses, als z. B. des der isolierenden Atmosphäre oder auch des isolierenden leeren Raumes. Wärme entsteht gleichfalls durch die Verbindung von + E und — E in einem Körper; doch ist die Bedingung eines gleichzeitig zu überwindenden Hindernisses dabei nicht nötig. An einer guten *Volta*schen Batterie sehen wir Funken entstehen, noch ehe wir den galvanischen Bogen mit einem elektrischen Leiter schließen. Die Elektrizität überwindet bei einer gewissen Annäherung des Drahtes den isolierenden Widerstand der Luft oder auch des leeren Raumes usw., der Funken springt über; es entsteht Licht. Der Bogen wird geschlossen, und nach einigen Minuten wird der Metalldraht heiß, glühend und schmilzt; hier entsteht Wärme und durch sekundäre Wirkung auch Licht. [**175**] Die vollkommen ausgeglichene Verbindung von + E und — E, d. h. die indifferente Elektrizität, ist also mit dem sogenannten Wärmestoff identisch. + E und — E sind Elemente des Wärmestoffes; voneinander getrennt, heißen sie Elektrizität. Um einen Körper zu erhitzen, muß man entweder große Mengen von + E und — E in der Masse desselben schnell zur gegenseitigen Ausgleichung (Indifferenz) bringen, oder man muß ihm indifferente Elektrizität (d. h. Wärme) mitteilen. Durch Stoß und Reibung wird die indifferente Elektrizität gleichfalls frei.

§ 35.

Daß wirklich die Elektrizität, selbst zwischen den Elementarteilen der Körper, als blendendes Licht sichtbar werden kann, sieht man aus den Verbrennungs- und Metallschwefelungsprozessen; denn diese Phänomene sind in der Tat keine andern als elektrische, die zwischen den Atomen der Körper stattfinden. Ich glaube daher, daß die Elementarteile aller Körper, folglich auch die der Lichtsauger, gewisse Pole (galvanische?) haben, mittels welcher sie das Licht in sich saugen, indem sie es in + E und — E verwandeln. Ist nun der dem Lichte ausgesetzte Körper ein elektrischer Leiter, so werden + E und — E sich gleich nach kaum erfolgter Trennung zur Indifferenz wieder vereinigen, und statt zu leuchten, wird ein solcher Körper, besonders wenn er eine rauhe

Oberfläche hat und das Licht nicht reflektiert, warm werden. Daher kann man auch weder an Metallen, noch an der Kohle und überhaupt an keinem elektrischen Leiter lichtsaugende Eigenschaften bemerken. [176] Die schwarze oder dunkle Farbe gehört im organischen Reiche der Kohle ganz ausschließlich, im anorganischen einigen Metalloxyden, z. B. dem schwarzen Manganoxyd, an. Diese Substanzen sind im reinen Zustand, wenn ihre Teilchen ein homogenes Continuum bilden, sehr gute elektrische Leiter, und ebendeshalb äußern sie auch keine Spur von Phosphoreszenz durch Lichtabsorption. Selbst diejenigen isolierenden Substanzen, worin jene schwarzen Körper im pulverförmigen Zustande eingeschlossen sind, als z. B. schwarze Lava, schwarzes Glas, Harz usw., werden nur wenig oder gar keine lichteinsaugende Kraft äußern, denn obgleich sie das Licht wahrscheinlich auch (wie überhaupt alle Körper) zwischen ihren Elementarteilen in + E und — E zersetzen, so wird doch die Ausgleichung dieser beiden Elemente des Lichtes und der Wärme, mittels der leitenden schwarzen Teilchen, innerhalb der isolierenden Masse zu schnell erfolgen, als daß die Dauer der Phosphoreszenz bemerkt werden könnte. Es entsteht also in diesem Falle wiederum Wärme und kein Licht. In einem besonderen Zustande der Kohle, in welchem sie nicht nur ihre elektrische Leitungsfähigkeit, sondern auch ihre schwarze Farbe völlig eingebüßt hat, nämlich als Diamant, zeigt sie vortreffliche lichtsaugende Eigenschaften. Dagegen sind fast alle rein weiße, das Licht nicht reflektierende Substanzen Halbleiter der Elektrizität, und das sind auch die besten Phosphore, denn sie begünstigen nur langsam die Verbindung von + E und — E. Desgleichen sind z. B. die erdigen Sulfite, basisches Kalk- und Schwererdesulfit, Papier, Muschelschalen, viele Mineralien von heller Farbe usw. [177] Übrigens kommt es auch beim Leuchten dieser Körper gar sehr auf ihre Oberfläche oder vielmehr auf die Textur derselben an. Eine gar zu große Glätte ist wahrscheinlich deshalb schädlich, weil zu viel Licht reflektiert wird. Eine übertriebene Rauhigkeit ist ebenfalls schädlich; vielleicht weil dann die Asperositäten gleich elektrischen Spitzen wirken und die Vereinigung von + E und — E ohne Hindernis beschleunigen, in welchem Falle nicht Licht, sondern Wärme hervorgebracht wird.

§ 36.

Jetzt kehre ich nun wieder zu den merkwürdigen Eigenschaften des Flußspates von Nertschinsk (Chlorophans) zurück. Die Wirkungen der Wärme und die noch auffallenderen des Lichtes darauf habe ich oben schon ausgeführt; jetzt nur noch einiges von den nicht minder interessanten Wirkungen der Elektrizität auf dieses Mineral.

Stellt man ein oder mehrere Stücke dieses Spates auf den Leiter einer guten, in Tätigkeit gesetzten Elektrisiermaschine, so wird er dadurch ebensowenig wie ein anderer Lichtsauger leuchtend. Sobald aber die Elektrizität als Licht, sobald ein Funken in einiger Entfernung vom Mineral erscheint, so fängt es, gerade wie alle andern Lichtsauger (z. B. Bononischer oder auch *Kantons* Phosphor), mit bleichem Schein an zu leuchten, wie wenn es einem mäßigen Sonnenscheine ausgesetzt gewesen wäre. Läßt man einen starken elektrischen Funken ganz nahe an der Oberfläche oder vielmehr in der Masse selbst des Minerals hinüberspringen, so bleibt darauf ein nur wenige Sekunden fortdauernder, smaragdgrün leuchtender Streifen zurück, der genau den genommenen Weg des Funkens bezeichnet. [**178**] Gleich nach dem Verlöschen dieses grün leuchtenden Streifens bemerkt man noch ein zurückgebliebenes, weiter auf der Masse des Minerals ausgebreitetes, aber auch schwächeres bleiches Licht, welches weit später, oft erst nach vielen Stunden, völlig verlischt. Der Spat erhält durch diese elektrische Behandlung dieselben Eigenschaften, als ob er dem Sonnenlichte ausgesetzt worden wäre; denn der bleiche Schein kann, selbst wenn er in der gewöhnlichen Temperatur schon aufgehört hat, durch die Wärme des Hauches wieder erregt werden, und es gehören fünf bis sechs Wochen dazu, ehe diese Lichterregbarkeit durch animalische Wärme völlig vernichtet wird. Um mich zu überzeugen, ob sich nicht die Elektrizität im Inneren des elektrisierten Spates anhäuft und durch die Schwierigkeit ihrer Bewegung zwischen den Elementarteilen desselben, während der Wiederherstellung des elektrischen Gleichgewichtes, die Lichtentwicklung befördert, brachte ich das nach dem Elektrisieren mehrmals mit der Hand angefaßte Mineral an den Kollektor eines guten *Volta*schen Elektrometers. Nach einigen Minuten entfernte ich zuerst das Mineral und hob nun den oberen Kondensatorteller ab. Augenblicklich entfernten

sich die Strohhalme und zeigten jedesmal dieselbe Elektrizität an, die das Mineral empfangen hatte. Ebenso, nur schwächer, verhielten sich auch einige andere Mineralien, die ich auf die Art, wie *Kortum* gelehrt hat, durch elektrische Funken leuchtend machte, z. B. Küchensalz, gelbe Tonerde, Borax, sogenannter Miemit oder fibröser Gips usw. [**179**] Allein die Phosphoreszenz dieser letztgenannten Körper war mit dem des Chlorophans gar nicht in Parallele zu stellen; sie verlosch schon in der ersten Viertelstunde und konnte nur kurze Zeit darauf (höchstens zwei Stunden später) durch heißes Wasser von 60—70° oder besser durch ein etwas heißeres Eisen wieder belebt werden; dahingegen der Chlorophan seine Phosphoreszenz mehrere Wochen lang beibehielt und zur Wiedererregung während dieser Zeit nur der animalischen Wärme bedurfte.

§ 37.

Zufolge meinen Beobachtungen wirkt auf die Phosphoreszenz der Lichtsauger das elektrische Licht am stärksten, dann das Sonnen- und Kerzenlicht nach dem Grade der Intensität derselben; Wärme hingegen befördert zwar die Lichtentwicklung, vermindert aber gerade dadurch die absorbierte Lichtmenge, mithin auch die Lichterregbarkeit. Wenn daher ein Lichtsauger bei einem gewissen schwachen Wärmegrade zu leuchten aufgehört hat, bedarf er, selbst nach dem Erkalten im Finstern, eines höheren Wärmegrades, um wieder, ohne daß man ihn aufs neue dem Lichte ausgesetzt hat, zu leuchten (m. s. § 20). Ist aber der zuerst angewandte Wärmegrad so stark gewesen, daß dadurch alles eingesogene Licht aus dem Phosphor expelliert worden ist, so wird er bei einer neuen Erhitzung im Finstern nicht eher wieder zu leuchten anfangen, als bis er glühend wird.

§ 38.

[**180**] Merkwürdig ist das Verhalten des in der Rotglühhitze seines inhärierenden natürlichen Lichtes beraubten Chlorophans. Dieses kalzinierte Mineral sieht, wie schon oben erwähnt wurde, vollkommen weiß oder wasserhell aus. Es ist durchschimmernd und zeigt weder in der Spiegelung, noch in der Brechung eine Spur von Farbe. Läßt man aber elektrische

Funken durch seine farbenlose Masse hindurchschlagen, so wird dieselbe nach dem Verschwinden eines jeden Funkens auf einige Sekunden herrlich smaragdgrün leuchtend. Während dieses grüne Licht, das nur äußerst kurze Zeit dauert, verlischt, bleibt in der ganzen Masse der schon oft erwähnte bleiche farbenlose Schein zurück, der längere Zeit fortdauert und selbst, wenn er aufgehört hat, bloß durch die Wärme der Hand und des Hauches wiederbelebt werden kann. Durch diese elektrische Behandlung erlangt der kalzinierte Chlorophan (der nach dem Rotglühen kaum in einem äußerst schwachen Grade das natürliche Tages- oder auch das Kerzenlicht zu absorbieren vermochte) seine vorige lichteinsaugende Kraft wieder. Man sieht hier offenbar, daß das ungefärbte elektrische Licht in der gleichfalls farbenlosen Masse des kalzinierten Spates durch die darin zu erleidende Schwierigkeit seiner Bewegung eine bestimmte Farbe (die grüne) annimmt. In den Fällen, wo das Licht, sei es auch elektrisches, ohne Schwierigkeit durch dieselbe kalzinierte Spatmasse hindurchgeht, als z. B. wenn man im Finstern den in der atmosphärischen Luft hervorgelockten farbenlosen elektrischen Funken in einer gewissen Entfernung durch dieses kalzinierte Mineral betrachtet, wird die Farbe desselben gar nicht verändert (vgl. § 27; auch meine Abhandlung in *Schweiggers* Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. III, S. 144 f.). [**181**] Derjenige kalzinierte Chlorophan, den ich zehn Wochen lang dem freien Sonnenlichte ausgestellt hatte, der aber nach erlittener Kalzination nicht elektrisiert worden war, zeigte in der Finsternis, auf ein heißes Eisen geworfen, kaum eine Spur von Phosphoreszenz. Die in der Hitze veränderte Textur scheint das Eindringen des natürlichen Lichtes zu verhindern; es bedarf daher eines gewaltsamen Mittels, der Elektrizität, um dies zu befördern, und kaum ist es erfolgt, so hat auch der Chlorophan seine Phosphoreszenz durch Insolation wiedererlangt. Überhaupt wird keiner von den durch Insolation leuchtenden Körpern eher an seiner Oberfläche im Finstern phosphorisch, als bis er in seinem Inneren durch Kommunikation eine gewisse Menge Licht eingesogen hat. Es ließe sich hier die Frage aufwerfen, ob nicht die Natur bei der Kristallisation des Chlorophans sich gleichfalls des elektrischen Lichtes bedient hat, um in ihm die große Menge Licht anzuhäufen, die man im natürlichen Zustande darin findet? Auch möchte ich wissen, wie doch die Newtonianer

die Färbung des elektrischen Funkens innerhalb der wasserhellen Masse des kalzinierten Chlorophans usw. erklären werden?

§ 39[8]).

Neugierig zu wissen, ob die chemische Auflösung und Niederschlagung die Phosphoreszenz des natürlichen Chlorophans zu ändern vermag, löste ich mittels gelinder Wärme etwas davon in Salzsäure auf und schlug aus einem Teile dieser Lösung den flußsauren Kalk mit kaustischem Ammoniak nieder; [**182**] den andern größten Teil ließ ich in gelinder Wärme verdunsten. Aus diesem setzten sich nach und nach sehr weiße, glänzende, haarförmige Kristalle ab, die aus einem gemeinschaftlichen Centro ausliefen. Diese Kristalle waren unveränderter flußsaurer Kalk, der nur seine violette Farbe eingebüßt hatte, übrigens aber, ebensogut wie das getrocknete, durch Ammoniak präzipitierte Pulver auf einem heißen Eisen im Finstern grünlich leuchtete. Diesen Versuch wiederholte ich mit demjenigen Chlorophan, den ich in der Glühhitze seines natürlichen Lichtes beraubt hatte. Ich hoffte, ihm durch eine neue Kristallisation die verlorene Phosphoreszenz wiederzugeben; allein, ungeachtet ich aus der Lösung desselben in Salzsäure ebensolche weiße haarförmige Kristalle erhielt, so konnte ich dennoch durch Erhitzung im Dunkeln keine Phosphoreszenz daran bemerken. Hierauf nahm ich einige Stücke von demselben kalzinierten Chlorophan, den ich aber eine Viertelstunde lang durch elektrische Funken, die ich möglichst nahe an ihn heran oder vielmehr innerhalb seine Masse hineinschlagen ließ, elektrisiert hatte, und löste sie in Salzsäure auf. Die daraus erhaltenen, den vorigen ganz ähnlichen Kristalle, in der Dunkelheit auf ein heißes Eisen geworfen, leuchteten nun wieder vortrefflich. Man sieht daraus, daß die chemische Auflösung und Kristallisation dem Chlorophan zwar das ihm eigentümliche Licht nicht rauben, daß sie ihm aber auch ebensowenig das einmal geraubte Licht wieder zu erteilen fähig sind.

§ 40.

[**183**] Während der Lösung der Chlorophans in Salzsäure erleidet derselbe weder eine chemische Veränderung[9]), noch

entsteht dabei eine beträchtliche Wärme. In den Fällen aber, wo dieses stattfindet, ist die Wärme allein schon hinreichend, das eingesogene Licht aus dem Phosphor zu entwickeln. *Cantons* und Bononischer Phosphor, die vom Licht getroffen worden sind und nachher so lange im Dunkeln gestanden haben, bis sie in der Temperatur der Atmosphäre gar nicht mehr leuchten, fangen in demselben Augenblick wieder an zu phosphoreszieren, da man sie in Vitriol-, Salz- oder Salpetersäure wirft oder auch nur über den Dampf der letzteren beiden Säuren hält. Diese Phosphoreszenz findet aber durchaus nicht mit denjenigen Phosphorstücken statt, aus denen man das früher eingesogene Licht mittels einer heißen Metallplatte im Dunkeln ausgetrieben hat.

§ 41.

Diejenigen Lichtsauger, welche in der atmosphärischen Luft oxydiert werden können, zeigen mittels Erhitzung derselben noch außer derjenigen Phosphoreszenz, welche dem absorbierten Lichte zuzuschreiben ist, eine andere, die bloß einem angehenden Brennen angehört. So z. B. leuchten Papier, gedörrtes Holz, Zucker und überhaupt alle trockenen brennbaren Substanzen, wenn man sie im Finstern an einen heißen (nicht glühenden) Eisenstab hält. Auf diese Art kann man im Finstern leuchtende Buchstaben darstellen, wenn man mit einem solchen Stabe auf einen Bogen Papier welche hinzeichnet. Dazu braucht das Papier usw. dem Lichte vorher nicht ausgesetzt gewesen zu sein. [**184**] Betrachtet man es nach beendigtem Versuch, so findet man darauf Spuren einer angehenden Zersetzung; es erscheint an den berührten Stellen braun oder läßt sich doch wenigstens an diesen Stellen leichter als an allen übrigen zerreißen. Sogar der während der Erhitzung sich von diesen Körpern erhebende Rauch oder Dampf kann durch Berührung noch heißerer (aber immer noch nicht glühender) Körper in der atmosphärischen Luft als leuchtendes Gas erscheinen. Denn, wenn man eine heiße Feuerzange im Finstern aufrecht mit ihrem heißesten Ende nach oben hält und an ihrem unteren, minder heißen Teile eine brennbare Substanz, z. B. Zucker, Papier usw., heranschiebt, so wird der aufsteigende, den oberen Teil der Zange treffende Rauch vortrefflich leuchten. Wahrscheinlich ist es der in dem Rauche mit fortgerissene Ruß, der eigentlich leuchtet; wenigstens habe

ich ein Gemenge aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft durch Berührung mit einem heißen Eisen nicht leuchten gesehen. Vielleicht würde es mit einigen Arten des Kohlenwasserstoffgases besser gelingen. Das Leuchten des siedenden Öles gehört auch hierher; denn als ich siedend heißes Leinöl unter die Glocke der Luftpumpe stellte und die Luft schnell auspumpte, verschwand das Leuchten desselben, stellte sich aber augenblicklich wieder ein, als ich die Luft durch Umkehrung des Hahnes der Maschine wieder hineintreten ließ.

§ 42.

Die Phosphoreszenz, die man an einigen lebendigen Geschöpfen, z. B. an der Lampyris, Pholas noctiluca, Fulgora Laternaria usw. bemerkt, ist bisher noch gar nicht genau erklärt worden. [**185**] Man weiß zwar, daß diese Tiere in irrespirablen oder vielmehr in solchen Gasarten zu leuchten aufhören, in welchen keine Oxydation stattfinden kann. Dies erfolgt auch im Wasser, welches seiner inhärierenden Luft möglichst beraubt worden ist. Man glaubt daher insgemein, daß diese Art Phosphoreszenz ein langsamer Verbrennungsprozeß ist und mit derjenigen übereinkommt, welche der *Kunkel*sche Phosphor zeigt. Es ist aber auch möglich, daß die bei allen respirierenden Wesen stattfindende Oxydation in diesem Falle nur indirekt, hingegen die dadurch erzeugte schwache Wärme eigentlich auf die Phosphoreszenz dieser Tiere wirkt, und dann wird es wahrscheinlich, daß sie Lichtsauger sind, die nur in einer gewissen Temperatur zu leuchten vermögen. Wirklich sah *Hulme* (Trans. philos. 1800) das Licht der Lampyris in einer niedrigen Temperatur verlöschen; ich selbst habe mich von der Wahrheit dieser Tatsache überzeugt und habe auch noch bemerkt, daß, wenn das Insekt in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Glas gestellt war, man die Temperatur noch um einige Grade mehr, als wenn es sich in der atmosphärischen Luft befand, erniedrigen mußte, um das Insekt nicht nur zum Verlöschen, sondern auch zum Erstarren*) zu bringen. Es ist zwar gewiß, daß der leuchtende Teil der Lampyris auch nach dem Tode des Insektes einige Zeit fortleuchtet; aber dies geschieht nur so

*) Über den Winterschlaf der Tiere ließen sich wohl noch mancherlei interessante Versuche anstellen. *Gr.*

lange, als die Gegenwart des Sauerstoffgases oder anderer oxydierender Gasarten nicht völlig ausgeschlossen ist, und in diesem Falle kann immer noch Oxydation, mithin Wärme, und durch letztere auch Lichtentwicklung stattfinden. [186] Bringt man den leuchtenden Teil des Insektes oder auch das Insekt selbst mit den Fingern in den gelbroten Dampf der rauchenden Salpetersäure, so spürt man einige Wärmeentwicklung, während die Phosphoreszenz außerordentlich stark, ja bis zum Blenden zunimmt, bald darauf aber verlischt und nun gar nicht wieder erweckt werden kann. Diese Erfahrungen habe ich schon vor mehreren Jahren gemacht; sie wurden damals unterbrochen, und seitdem habe ich sie im nördlichen Klima von Kurland, wo ich jetzt lebe, nicht weiter fortsetzen können, weil die Lampyris hier ziemlich selten ist.

§ 43.

Das Leuchten des Meerwassers habe ich an den Küsten von Italien, besonders zwischen Neapel und der Insel Ischia (1805), in der größten Pracht gesehen. In einer schönen Sommernacht sah ich die kleine Insel Nisida, an der sich die Wellen schäumend brachen, in einen lichten Saum gehüllt. Wenn ich das Meerwasser, selbst bei völliger Windstille, durch den Wurf irgend eines Körpers darein in Bewegung setzte, auch wenn ich Wasser aus einer gewissen Höhe, z. B. aus dem dritten Stock eines neben dem Meere erbauten Hauses, hineingoß, oder auch, wenn ich mich des Abends spät im Meere badete, sah ich bei jeder Bewegung, die ich mit dem Körper machte, eine unzählige Menge unter dem Wasser leuchtender Punkte. Es war als badete ich mich in einem Sternenmeere. Einst als ich des Abends spät die Stufen eines im Meere erbauten Badehäuschens hinunterstieg, berührte ich das unter dem Wasser befindliche Holzwerk. [187] Die berührte Stelle leuchtete sehr schön mehrere Minuten lang unter dem Wasser. Ich belustigte mich, mit dem Finger Buchstaben auf das Holz zu zeichnen, die alle eine Weile fort phosphoreszierten. Auf diesem Holzwerke schienen sich die leuchtenden Meertierchen (die mit bloßen Augen nicht zu sehen sind) in ungeheuerer Menge angesammelt zu haben. Den nächsten Abend kam ich, da ich keinen mikroskopischen Apparat hatte, bloß mit einem Fläschchen, das mit Alkohol gefüllt war, wieder. Ich ließ

mir ein Stück von dem leuchtenden, im Meere gelegenen Holze geben und goß im finsteren Badezimmer erst Meerwasser in der Höhe von einigen Zollen darauf. Diese Erschütterung war zu gering, um eine Phosphoreszenz zu bewirken; sie entstand aber sogleich, und zwar außerordentlich lebhaft, als ich mit der größten Vorsicht ganz langsam einige Tropfen Alkohol darauf goß. Nach dem Verlöschen derselben konnte sie an den vom Alkohol benetzten Stellen auf keine Art wieder erregt werden, obgleich die nur schwach mit dem Finger geriebenen Stellen auch nachher durch neue Reibung, so oft als man wollte, wieder phosphoreszierten. Der Alkohol bewirkte also ohne Zweifel einen starken Reiz an den leuchtenden mikroskopischen Tierchen und tötete sie gleich darauf; eine Beobachtung, die vielleicht besser beweist, daß das Leuchten des Meeres wirklich von äußerst kleinen lebenden Tierchen abhängt, als alle hierüber angestellten mikroskopischen Beobachtungen.

[**188**] § 44.

Um die lichtsaugende Kraft aller Körper, z. B. des weißen Papieres, des Zuckers, der verschiedenen Mineralien usw., zu beobachten, habe ich mich, da ich keine besonders hierzu eingerichtete Loge wie *Beccaria*, kein Zimmer wie *Wilson* haben konnte, eines zwar nicht so bequemen, aber weit einfacheren Apparates bedient. Er bestand bloß in einem mit hoch übereinandergelegten Bettpfühlen versehenen Bett, das an ein von der Sonne beleuchtetes Fenster gestellt und mit großen, dichten, für das Licht ganz undurchdringlichen Decken belegt war. Vor dem Bette stehend, lag ich mit dem ganzen oberen Teile des Körpers, das Gesicht dem Fußboden zugewandt, unter diesen Decken, umgeben von stockfinsterer Nacht. Mit der einen Hand zog ich die Enden der Decken fest an, so daß sie rund um meinen Körper fest anschlossen, und suchte zugleich, indem ich sie von Zeit zu Zeit bewegte, die Luft darunter zu erneuen. Die andere Hand, auf welcher der zu prüfende Körper lag, streckte ich unter diesem Apparate gerade ins Sonnenlicht hervor und ließ sie, um die hierzu erforderliche Stellung nicht zu verfehlen, von einem Gehilfen halten. Waren nun meine Augen gehörig präpariert worden, wozu wenigstens zehn Minuten erforderlich sind, so zog ich den vom Lichte getroffenen Körper so schnell als möglich in die

Finsternis vor meine Augen, und auf diese Weise habe ich fast alle Substanzen, nur nicht die dunkeln und leitenden, leuchten gesehen. [**189**] Es wäre noch bequemer, sich für den ganzen Oberleib eine tonnenförmige Bekleidung von Leder oder Blech machen zu lassen, sie mit einem Ventilator zu versehen und dann zu experimentieren. Die Phosphoreszenz der meisten Körper dauert 6—10 Sekunden.

§ 45.

Endlich will ich hier noch die sicherste und leichteste Bereitungsart des *Canton*schen Phosphors bekannt machen. Ich gebrauche dazu diejenigen tönernen, neuen oder doch wenigstens nach dem Gebrauche durchgeglühten Lampen, die eine konische Form, oben eine breite Öffnung und unten einen schmäleren Fuß haben und gewöhnlich zu Illuminationen in den Straßen und vor den Häusern gebraucht werden. Die natürlichen, wohlgereinigten Austernschalen, so wie man sie in den Apotheken kauft, müssen erst eine halbe Stunde lang tüchtig im Windofen durchgeglüht werden. Dabei ist, als Hauptbedingung eines glücklichen Erfolges, durchaus darauf zu sehen, daß während des Glühens die Form und besonders die Textur der inneren Fläche der Schalen (die nach beendigter Operation stets am besten leuchtet) ganz unverändert bleibe. Dann werfe ich ein wenig gröblich gepulverten Schwefel auf den Boden der Lampe und bedecke ihn mit einer kleinen geglühten Austerschale dergestalt, daß die innere Fläche auf den Schwefel zu liegen kommt. Auf die gewölbte Fläche dieser Schale streue ich nun wieder Schwefel und bedecke ihn ebenso mit der inneren Fläche einer etwas größeren Austerschale usf., so daß die größten Schalen oben, die kleinsten unten zu liegen kommen. Diese so vollgeschichtete Lampe stelle ich nun zwischen gut ausgebrannte, glühende Kohlen in den Windofen und lasse sie wenigstens eine Stunde lang rotglühen. [**190**] Hierauf nehme ich sie heraus, lasse sie erkalten und trage das durch Zutritt der atmosphärischen Luft (die durchaus hierbei notwendig ist) gebildete basische Kalksulfit, in möglichst großen Stücken, in ein mit einer großen Öffnung und genau schließendem Stöpsel versehenes Glas, darin es sich jahrelang erhalten läßt. Auf diese Art mißglückt die Bereitung des Phosphors nie; dagegen habe ich das nach älteren Vorschriften übliche Pulvern der Schalen, ferner das Fest-

stampfen mit dem Schwefel im Tiegel nicht allein unnütz, sondern sogar höchst nachteilig befunden, und diesen Umständen ist hauptsächlich das mehreren Chemikern widerfahrene Mißlingen der Bereitung zuzuschreiben (m. s. *Scherer* in *Grens* Neuem Journ. der Phys., Bd. I, S. 323; ferner *Link*, »Über die Natur des Lichtes«. Eine von der Petersburger Akademie gekrönte Abhandlung, S. 81, 1808). Man muß durchaus darauf sehen, daß ein basisches Kalksulfit, nicht aber ein Kalksulfür entsteht [7]).

§ 46.

Mit einer noch immer fortwährenden Ängstlichkeit, mit einem inneren Kampfe bin ich in dieser Abhandlung von der Lehre des unsterblichen *Newton* abgewichen, — von einer Lehre, deren eifrigster Anhänger ich lange Zeit gewesen bin. Wenn ich mich erinnere, daß ich vor vier Jahren die *Newton*sche Farbentheorie »unerschütterlich« hielt (m. s. *Schweiggers* Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. III, S. 170), so kann ich die Unbeständigkeit meiner Ansicht nur durch das bekannte Sprichwort rechtfertigen »dies diem docet«. Damals hatte ich noch nie mit Lichtsaugern experimentiert; [**191**] die interessantesten Phänomene, die diese merkwürdigen Körper darbieten, haben mich nicht nur bewogen, meine Meinung zu ändern, sondern auch eine neue Ansicht über die Entstehung der Farben zu wagen. Auch aus der Naturphilosophie läßt sich ein wichtiger Grund gegen *Newtons* Theorie und für die Einfachheit des Lichtes entlehnen. Wir sehen nämlich, daß die Natur mit den allereinfachsten Mitteln eine unendliche Menge von Erscheinungen hervorbringt. Wenn sie daher mehrere voneinander abweichende. aber doch zu einer Klasse gehörende (d. h. auf einen und denselben Sinn wirkende) Phänomene (die Farben) durch einen einzigen Körper (das Licht), etwa mittels einer Veränderung in seiner Bewegung hervorbringen kann: so ist dies ein Grund, zu glauben, daß sie nicht mehr als diesen einen Körper, gewiß aber nicht eine unendliche Menge von besonderen Körpern (oder Lichtern, wie *Newton* supponiert) dazu erschaffen haben wird. Übrigens scheint das Licht unter allen elementarischen (bisher nicht zersetzten) Substanzen gerade diejenige zu sein, die man am meisten mit Grund für elementarisch halten kann. Dafür spricht wenigstens die Imponderabilität desselben. Wenn nun dieses

imponderable Wesen nach *Newton* wieder aus einer unendlichen Menge besonderer imponderabler Wesen zusammengesetzt sein soll — was soll man dann wohl von den chemischen Elementen, was kann man von den analytischen Forschungen des menschlichen Geistes, was soll man von der Schöpfung selbst glauben? [192] Auf die Art müßten ja der Elemente unvergleichlich mehr als ihrer möglichen Verbindungen untereinander sein, und ist das nicht ebenso unwahrscheinlich, als wenn man in der Arithmetik annehmen wollte, daß es unendlich mehr der einheitbezeichnenden Größen gibt als der denkbaren Größen aller, die aus den verschiedenen Verbindungen der ersteren entstehen können?



[225]

Beitrag zur Geschichte der Anthrazothionsäure,

die von *Porrett* entdeckt und von ihm Schwefelchyazicsäure (Sulphurettedchyazic acid) genannt worden ist [10]).

Von

Theodor v. Grotthuß.

(Aus: Schweiggers Journal für Chemie und Physik, XX, 1818, S. 225—271.)

---

§ 1.

Wahl der Benennung.

Der Name, den *Porrett* dieser Säure gegegeben hat, ist aus den Anfangsbuchstaben ihrer Elemente Carbonium, Hydrogenium, Azotum entlehnt. Da er, abgesehen von jeder Theorie ihrer Zusammensetzung, nur die Bestandteile dieser Säure, über welche kein Zweifel obwaltet, ins Gedächtnis zurückruft, so würde es zweckmäßig sein, wenn er nicht, wenigstens für die Ohren fremder Nationen außerhalb Englands, so mißklingend wäre, daß man ihn schon deshalb durch einen wohlklingenderen zu ersetzen suchen muß, der zugleich bestimmter die Elemente jener Substanz angibt. Im Deutschen hat man dafür den Namen Schwefelblausäure [11]) gewählt, der aber nur dann gelten könnte, wenn wirklich diese Säure, wie *Porrett* behauptet, aus Schwefel und Blausäure bestände. [226] Aus meiner hier mitzuteilenden Untersuchung wird man aber ersehen, daß sie zwar die Elemente der Blausäure, aber in einem andern Verhältnis, folglich weder Blausäure, noch Blaustoff als solche in sich schließt. Der letztere Name kann also noch viel weniger mit Gründen als der erstere bestehen.

Statt der angeführten Benennungen schlage ich daher den aus dem Griechischen entlehnten, die Bestandteile der Säure genau bezeichnenden Namen Anthrazothionsäure vor, der, wie ich hoffe, bei den Chemikern Eingang finden wird. Er ist nämlich aus den verkürzten griechischen Worten ανθϱαξ, Kohle, α ζωη, Stickstoff (entlebend, Leben raubend) und θεῖον, Schwefel, zusammengesetzt. Da diese Säure keinen Sauerstoff, wohl aber Wasserstoff enthält (welches aus den von *Porrett* mitgeteilten Versuchen über die Entstehung derselben hinreichend bewiesen wird), da sie ferner, meiner eigenen Erfahrung zufolge (§ 9) und *Poretts* Behauptung ganz entgegen, in den Kreis der *Volta*schen Säule gebracht, ihren Schwefel in gelben Flocken dem positiven Pole, ihren Wasserstoff aber nebst übrigen Bestandteilen unter einer besonderen Form gasförmig dem negativen Pole abtritt, so ist sie als eine Wasserstoffsäure zu betrachten. Den Wasserstoff aber mit in die Benennung hineinzubringen, ist deshalb überflüssig, weil 1. in der Chemie gelehrt wird, daß in den Wasserstoffsäuren, folglich auch in der Anthrazothionsäure, der Wasserstoff eine dem Sauerstoff gleiche (acidifizierende) Rolle übernimmt und in ihnen enthalten ist, 2. weil man zurzeit noch keine andere Säure kennt, die aus Anthrazothion (Kohlenstickstoffschwefel) — [**227**] einem Körper, den ich zwar nicht mit hinreichender Überzeugung isoliert dargestellt habe, ihn aber nach der Analogie mit dem Cyanogen und aus andern, weiter unten anzuführenden Gründen, als wenigstens in Verbindungen existierend annehme — und Sauerstoff bestände, folglich hier keine Verwechslung stattfinden kann. Unter Anthrazothion verstehe ich (dies sei gleich anfänglich zur leichteren Verständlichkeit des Folgenden gesagt) die ihres Wasserstoffes beraubte Anthrazothionsäure, welche, wenn sie sich mit leicht reduzierbaren Metalloxyden verbindet, ihren Wasserstoff dem Oxygen des Oxydes abtritt, so daß das Anthrazothion mit dem Metall eine Verbindung eingeht, zu welcher sich das entstandene Wasser als solches mit anschließt.

Beiläufig will ich noch anmerken, daß man überhaupt diejenigen Säuren, deren Radikal sowohl mittels Sauerstoff als auch mittels Wasserstoff säuerbar ist, zur Unterscheidung und der Kürze wegen, nach dem elektrochemischen Verhalten ihrer Radikale benennen könnte. So würde man z. B. das Acidum sulfuricum Schwefelplussäure, hingegen das Acidum hydrothionicum Schwefelminussäure, nennen können, wodurch

die Kakophonien vermieden werden würden, die die Silbe »Stoff« durch ihr zu häufiges Vorkommen verursacht.

§ 2.

Darstellung und Eigenschaften des anthrazothionsauren Kali.

[228] *Porrett* hat dies Salz auf mehrere Arten hervorzubringen gelehrt, worüber man dessen Abhandlung nachlesen kann in Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. XVII, S. 258. Ich glaube indessen, daß es nicht überflüssig sein wird, diejenige Methode zu beschreiben, mittels welcher ich dies Salz rein erhalten habe.

Ein Teil eisenblausaures Kali, im trockenen kristallisierten Zustande, werde mit einem Dritteil Schwefel zusammen fein gerieben und in einem neuen Schmelztiegel, auf dessen Boden man zuvor etwas Schwefel geschüttet, festgestampft. Diesen Tiegel setze man bedeckt zwischen glühende Kohlen, lasse ihn allmählich glühend werden und in der Glühhitze eine halbe Stunde oder länger andauern. Gleich anfangs entwickelt sich ein digestförmiger, einen eigenen Geruch (der nicht der der Blausäure ist) verbreitender Körper. Bei Annäherung eines brennenden Spanes wird er entflammt und zeigt eine helle, weiße, mit Blau gemengte Flamme, die durch Schließung des Tiegeldeckels wieder ausgelöscht werden kann. Dieses Gas ist entweder das von *Gay-Lussac* entdeckte Cyanogen oder Blausäure; denn ein mit Liquor ammonii bestrichenes Papier, das darüber eine Weile gehalten worden ist, gibt mit sauren Eisenoxydlösungen treffliches Berlinerblau. Ich habe es übrigens nicht näher untersucht. Die Masse im Tiegel bäckt zusammen, schmilzt, nimmt ein dem Graphit sehr ähnliches Ansehen an und zeigt durchaus, vorzüglich an der Oberfläche, eine Menge einzelner kleiner Teilchen von metallischem, wie Silber glänzendem Eisen. Wenn man in dieser Periode das Feuer fast bis zum Weißglühen durchs Gebläse verstärkt, so entwickelt sich endlich ein besonderes Gas, das sobald eine Blase davon durch die Oberfläche der geschmolzenen graphitartigen Masse hindurchbricht, sich von freien Stücken an der Luft entzündet. [229] Eine weiße Flamme und schwache Explosion begleiten diese Entflammung. Ein blanker Stahlstab, um diese Zeit über den Tiegel gehalten, wird von einem

weißlichgrauen subtilen Anfluge bedeckt, der auf feuchtes Curcumapapier alkalisch reagiert. Da das Gas noch immer den oben erwähnten eigentümlichen Geruch verbreitet und immer noch, mit Liquor ammonii und darauf mit saurer Eisenoxydlösung behandelt, Berlinerblau erzeugt, so muß es ein kaliumhaltiges Blaustoffgas (oder kaliumhaltige Blausäure) sein*).

[230] § 3.

Die im Tiegel befindliche schwarze, graphitähnliche Masse lasse man nun erkalten, schütte sie aus, zerstoße sie zu Pulver, setze sie mit Alkohol in Digestion, filtriere diesen nach einiger Zeit und wiederhole das so oft, bis der durchfiltrierte Alkohol mit Eisenoxydlösungen keine Farbenänderung zeigt. Die gesammelte geistige Flüssigkeit ist vollkommen klar, mehrenteils aber hat sie eine blutrote Farbe, die von einem Anteil anthrazothionsauren Eisenoxydes herrührt, von dem man sie durch vorsichtiges Zutröpfeln von Kalialkohol leicht befreien kann. Das Eisenoxyd fällt nieder, die rote Farbe verschwindet endlich ganz, und die nochmals filtrierte Flüssigkeit läuft nun wasserhell durch. Sie enthält das reine anthrazothionsaure Kali, das man durch gelindes Abdampfen in schönen,

*) Wenn man den Versuch in schicklichen Metallröhren (die den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffes besser abhalten) wiederholte, so würde man ohne Zweifel bei einer geringeren Hitze und schneller das Kaliummetall erhalten, als durch die bisher üblichen Methoden. — Sollte sich nicht auch dies Gas bilden, wenn man Kalium in Cyanogen erhitzt; und sollte nicht das Wasserstoffgas, welches zurückbleibt, wenn man das im Überschuß vorhanden gewesene Cyanogen mittels Kali absorbiert, der Wasserzersetzung zugeschrieben werden müssen, welche das im Cyanogen befindliche Kalium in der Feuchtigkeit des Kalis hervorbringt? *Gay-Lussac* fand, daß, wenn 48—50 Teile Cyanogen sich mit Kalium verbanden, das rückständige Cyanogen, nachdem es durch Kali (welches immer Feuchtigkeit enthält) absorbiert worden war, oft bis 12 Teile Wasserstoffgas zurückließ. Diese sind aber ein Äquivalent von 24 Teilen Hydrocyansäure (Blausäure); folglich hätte das angewandte Cyanogen $\frac{1}{3}$ seines Raumes Hydrocyansäure enthalten müssen. Bei der Genauigkeit *Gay-Lussacs* und den trefflichen Apparaten und Reagenzien, die ihm zu Gebote stehen, ist eine so große Verunreinigung des von ihm angewandten Cyanogens, seiner eigenen Meinung entgegen, höchst unwahrscheinlich. (Man s. Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. XVI, S. 39.) *Th. v. Gr.*

langen, gereihten (cannelierten) Prismen mit vierseitigen pyramidalischen Endflächen, oft auch nur in sehr langen, weißen, glänzenden Spießen, kristallisiert erhält. Dies Salz ist im siedenden Alkohol bei weitem auflöslicher als im kalten. Es ereignet sich daher zuweilen, daß, wenn man die damit gesättigte siedendheiße Lösung in einem Gläschen bis zur Hälfte desselben hineingießt und es verstopft, das Salz während dem Erkalten der Flüssigkeit von dem Boden des Glases in glänzenden Kristallspießen dergestalt hinaufschießt, daß die Endspitzen derselben, vermöge der Adhäsion der Flüssigkeit und ihrer beträchtlichen, allmählich eintretenden Kontraktion, einige Linien hoch über die Oberfläche dieser Flüssigkeit, mitten aus ihr hinausragen.

§ 4.

[**231**] Das Kalianthrazothionat hat einen anfangs beißenden, dem Rettigsaft ähnlichen dann salzigkühlenden Geschmack. Im Sommer bei trockener Luft behält es seine Kristallform unverändert bei. Sobald aber die Luft nur im mindesten feucht zu werden beginnt, z. B. um die Zeit und noch ehe der Tau sich einzustellen pflegt, schon um 6 Uhr abends, wird es flüssig und beharrt in diesem Zustande bis um 10 Uhr des darauffolgenden Morgens. Wenn es um diese Zeit, spätestens um 11 Uhr, noch nicht fest geworden, so ist die Atmosphäre feucht, und man kann mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen, daß sie sich denselben oder den darauffolgenden Tag ihrer Feuchtigkeit durch Regen entladen werde. Es muß aber das Salz nicht der Sonnenhitze ausgesetzt sein, sondern an freier Luft (etwa in einem Uhrglase) an einem mäßig beschatteten Orte stehen. Die vorzügliche Empfänglichkeit, die es gegen die hygroskopische Zustandsänderung der Atmosphäre äußert, die Leichtigkeit, mit der es sich des schon einmal eingesogenen Wassers wieder bei eintretender Trockenheit entledigt, macht es, glaube ich, zur hygroskopischen Anwendung vorzüglich geschickt, und auf einer genau graduierten, gegen Staub gesicherten Wage müßte es ein brauchbares Hygrometer abgeben. — In einer Glasröhre der Hitze ausgesetzt, schmilzt das Salz ruhig und wasserhell zu einer glasähnlichen Masse, die nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt. [**232**] Es verträgt eine weit höhere Temperatur, ohne eine Zersetzung zu erleiden als das eisenblausaure Kali. Wenn es aber in gewissen

metallenen Gefäßen, z. B. in silbernen, bis zum Glühen erhitzt wird, so bildet sich Schwefelsilber, welches das Metall stark schwärzt, und zugleich entbindet sich Ammoniak.

§ 5.

Verdünnte Schwefelsäure treibt die Anthrazothionsäure unzersetzt aus, welches ein Mittel ist, sie in schicklichen Vorlagen im freien Zustande zu erhalten. Die weitläufige und zusammengesetzte Methode, die *Porrett* zur Darstellung derselben (Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. XVII, S. 282) angegeben, ist daher in der Tat ganz überflüssig. Konzentrierte Schwefelsäure treibt nur einen Teil der Säure unzersetzt aus dem Kalianthrazothionat aus. Der Rest erleidet eine Zersetzung; es entsteht Aufbrausen, der Schwefel wird in Flocken ausgeschieden, während kohlensaures und schwefligsaures Gas entweicht. Das Merkwürdigste aber (welches *Porrett* ganz übersehen zu haben scheint) ist, daß sich während dieser Zersetzung, die in der Wärme schnell von statten geht, keine Spur von Stickgas entwickelt, sondern **aller Stickstoff** in **Ammoniak** umgewandelt wird, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet[12]). Von letzterem überzeugt man sich, wenn man, nach beendigter chemischen Einwirkung konzentrierte kaustische Kalilauge bis zum Überschuß hinzugießt. Sogleich entwickeln sich, besonders in der Wärme, unerträglich riechende Ammoniakdämpfe. Diese Beobachtung hat mir, wie man weiter unten sehen wird, einen wichtigen Aufschluß über die Natur der Anthrazothionsäure gegeben.

[**233**] § 6.

Die gemeine konzentrierte Salzsäure treibt gleichfalls, aber ohne Zersetzung, die Säure aus dem Kalianthrazothionat aus; sie ist aber dann nicht rein, sondern mit salzsaurem Gas gemengt. Konzentrierte flüssige Chlorin, durch Lösung des chlorinsauren Kali in konzentrierter Salzsäure bereitet, zersetzt die Säure des Salzes fast auf dieselbe Weise wie die konzentrierte Schwefelsäure; der Schwefel wird in gelben Flocken in Menge ausgeschieden[13]). Wenn hingegen das Salz mit chlorinsaurem Kali gemengt und dann erst Salzsäure zugegossen wird, so scheidet sich gar kein Schwefel aus, sondern er wird ganz und gar in Schwefelsäure umgewandelt, indem die Anthra-

zothionsäure vollständig zersetzt wird. Zugleich bildet sich salzsaures Ammoniak, und Kohlensäure entweicht.

Rauchende Salpetersäure gibt mit dem Salz ein starkes Aufbrausen, nitröses und kohlensaures Gas entweichen, während der Schwefel in Substanz sich ausscheidet.

Einige vegetabilische Säuren, z. B. die Weinsteinsäure, sind vermögend, die Anthrazothionsäure, besonders mit Beihilfe der Wärme, aus dem Salze auszutreiben.

§ 7.

In keiner einzigen dieser durch verschiedene Mineralsäuren bewirkten Zersetzungen, die von mir oft wiederholt worden sind, habe ich auch nicht ein einziges Mal eine Spur, weder von Blaustoff, noch von Blausäure, frei werden sehen; denn weder die in Vorlagen aufgefangenen, noch die in der Flüssigkeit zurückgebliebenen Substanzen brachten, mit Ammoniak und saurer Eisenoxydlösung behandelt, Berlinerblau hervor. [**234**] Mit der größten Überzeugung schließe ich daher, daß weder Blaustoff, noch Blausäure **als solche**, Elemente der Anthrazothionsäure sind[11]), und dieser Schluß wird nicht nur durch die galvanische Zersetzung der Säure, sondern auch durch die in der Hitze erfolgenden Zersetzungen der Anthrazothionverbindungen aufs kräftigste bestätigt. Wenn daher *Porrett* das Gegenteil behauptet, so ist es unzweifelhaft, daß er mit einem Salze operiert hat, dem noch ein blausaures beigemengt war, welches um so mehr gewiß wird, da er keinen Alkohol und überhaupt kein Scheidungsmittel angewandt hat, um das anthrazothionsaure Kali von blausauren Salzen zu befreien (Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. XVII, S. 285).

§ 8.

Weit triftigere Gründe findet man aus dem Gesagten schon jetzt anzunehmen, daß Ammoniak einer der näheren Bestandteile der Anthrazothionsäure ist, so paradox diese Annahme, daß ein Kali Element einer Säure sei, auch übrigens scheint; denn in allen Fällen, in welchen jene Säure mittels Schwefelsäure oder Chlorin zersetzt wurde, habe ich stets aus letzteren mittels kaustischer Lauge Ammoniakdämpfe austreiben können, welche mit einer in Essigsäure getauchten

Feder starke Nebelwolken bildeten und schon durch den Geruch hinlänglich kenntlich waren. Man könnte vielleicht glauben, daß, wenn die Anthrazothionsäure zersetzt wird, das Wasser der angewandten sie zersetzenden Säure (Chlorin oder Schwefelsäure) den Wasserstoff zur Bildung des Ammoniaks mit dem Stickstoff der Anthrazothionsäure hergebe, indem der Sauerstoff dieses Wassers sich mit ihrem Kohlenstoff zu Kohlensäure verbinden könnte. [**235**] Dann aber müßte auch die gemeine Salzsäure die Zersetzung bewirken. Da nun aber dies nicht stattfindet, so schließe ich, daß in diesem Prozeß der Wasserstoff des während der Zersetzung sich bildenden Ammoniaks nicht aus dem Wasser abgeleitet werden kann, sondern unwiderstreitbar in der Anthrazothionsäure selbst gegen den darin befindlichen Stickstoff, genau in dem zur Ammoniakbildung erforderlichen Verhältnis, befindlich sein muß.

§ 9.

Wird eine konzentrierte Lösung Kalianthrazothionat in Wasser in den Kreis einer guten *Volta*schen Batterie gebracht, so zeigt sich eine starke Gasentwicklung am — Pol. Das Gas hat einen besonderen, dem entzündlichen Sumpfgas ähnlichen Geruch, ist selbst entzündlich und gibt nach der Verbrennung Kohlensäure, nebst einen Rückstand von Stickgas. Ich halte es für eine dreifache Verbindung von Kohle, Stickstoff und Wasserstoff, doch könnte es auch wohl nur ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und Stickgas sein. Am + Pol entwickelt sich gar kein Gas, die Flüssigkeit wird von dem daselbst hingezogenen Schwefel gelblich, und endlich stürzt der Schwefel in Flocken in großer Menge nieder[13]). Wird Silber oder ein anderes leicht schwefelbares Metall am + Pol angewandt, so wird dasselbe gleich schwarz, indem sich Schwefelmetall bildet. Am negativen Pol bleibt es vollkommen blank, es sei denn, es bilde sich daselbst ein Hydrüre, welches aber nicht leicht erfolgt. [**236**] Die Flüssigkeit beider Pole, nachdem sie mehrere Stunden die Wirkung einer Batterie von hundert Paar neunzölliger runder Platten im Diameter erlitten hatte, wurde auf Blausäure, Salpetersäure und Ammoniak geprüft; sie zeigte aber davon keine Spur. Mit Eisenoxydlösungen gaben beide Flüssigkeiten eine blutrote Farbe, die dem unzersetzten Kalianthrazothionat zugeschrieben werden muß.

Der Schwefel am + Pol bleibt zu Anfang der Wirkung in der Flüssigkeit gelöst und erteilt ihr eine gelbe Farbe. Dies beweist, daß die Anthrazothionsäure mit zwei Anteilen Schwefel existieren kann, nämlich mit einem Minimum und Maximum an Schwefel. In diesem letzteren Zustande muß sie wieder eigentümliche Verbindungen mit den Basen bilden, die künftig genauer untersucht zu werden verdienen. — Wenn nach *Porrett* die Säure aus Blausäure (oder auch Blaustoff) und Schwefel bestände, so hätte erstere am — Pol in großer Menge erscheinen, und die Flüssigkeit von diesem Pol hätte mit Eisenoxydlösung und Säuren viel Berlinerblau geben müssen.

§ 10.

Ein Teil trockenes anthrazothionsaures Kali mit vier bis fünf Teilen chlorinsaurem Kali vermengt, läßt sich durch Reibung und Perkussion entflammen. Konzentrierte Schwefeläure entflammt das Gemenge noch sicherer, und wenn der Versuch in einer Glasröhre unternommen wird, so entsteht eine gefährliche Detonation. Ebenso verhält sich, wie *Porrett* bemerkt hat, das Kupferanthrazothionhydrat, welches er für ein anthrazothionsaures Kupferoxydul hält. [**237**] Ich hoffte, auf diese Weise mittels letzterem den Stickstoffgehalt in einer Glasröhre über Quecksilber bestimmen zu können, allein in demselben Augenblicke, da die Schwefelsäure mit dem Gemenge aus $\frac{1}{4}$ Gran des Hydrates und $1\frac{1}{4}$ Gran chlorinsaurem Kali in Berührung kam, entstand ein lauter Knall, und die Röhre wurde mir in der Hand zu Staub zerschmettert, auch bekam ich durch die umhergeschleuderten Glassplitter einige, jedoch nur oberflächliche Wunden. Ein anderes Mal entflammte sich dasselbe Gemenge, als ich es nur leicht in einem achatenen Mörser rieb.

§ 11.

Metallanthrazothionhydrate.

Diejenigen im Wasser unlöslichen voluminösen Präzipitate, welche entstehen, wenn man die Lösung des anthrazothionsauren Kali zu einer Lösung eines leicht reduzierbaren Metalles in Säure gießt, halte ich sämtlich für Verbindungen, in denen sich das Metall als solches mit der ihres Wasserstoffes beraubten Anthrazothionsäure, d. h. mit

Anthrazothion und dem durch diesen Wasserstoff und dem Sauerstoff des Oxydes gebildeten Wasser zu einem Metallanthrazothionhydrat verbindet. Folgende Beobachtungen enthalten die Gründe für diese Annahme. 1. Wenn man diese Präzipitate, selbst nachdem sie tagelang in einer Wärme von 40—60° R. getrocknet worden sind, in einer Glasröhre erhitzt, so lassen sie insgesamt eine beträchtliche Menge Wasser fahren, das sich in tropfbarer Gestalt unverkennbar an dem kühleren Teil der Röhre absetzt. 2. Dieser Wassergehalt entspricht, wie ich wenigstens im Kupferanthrazothionhydrat gefunden habe, der Summe des Sauerstoffgehaltes im Oxyd und des Wasserstoffgehaltes in der Säure. [238] 3. Während des Wasserverlustes, der schon weit vor der Glühhitze eintritt, verändern sie ihre Farbe auffallend und nehmen eine dunkle an; zugleich entweicht ein besonderer gasförmiger Körper von eigenem Geruch, den ich, sowohl der Analogie seiner Entstehung nach mit dem Cyanogen, als auch deswegen, weil er vom Ammoniak absorbiert, und dies nachher mit saurer Eisenoxydlösung blutrot wird, für Anthrazothion halte*). Der größte Teil des Schwefels verbindet sich mit dem Metall zu Schwefelmetall, es entweicht Stickgas oder vielmehr gekohltes Stickgas, ein Teil Kohle wird lange zurückgehalten und bewirkt bei verstärkter Hitze und freiem Zutritt der Luft, noch kurz vor dem Glühen, eine pyrophorische Entzündung in der Masse. Nach dieser pyrophorischen Verglimmung (aber nicht eher) konnte ich aus dem angewandten Kupferanthrazothionhydrat mit Wasser schwefelsaures Kupfer auslaugen. 4. Das Schwefelmetall, welches nach dem Glühen bei Ausschluß der atmosphärischen Luft zurückbleibt, enthält das Metall als solches. Salpetersäure löst das Metall in der Wärme unter starker nitröser Gasentbindung und läßt den Schwefel zurück. [239] 5. Das

*) Ich bedauere es sehr, daß ich das Anthrazothion nicht genauer habe prüfen können, weil ich bis jetzt zur Darstellung desselben mir keine hinreichende Menge von Metallanthrazothionverbindungen habe verschaffen können. Auch *Porrett* mußte in seinen Versuchen sehr sparsam mit denselben umgehen und hat sie stets mit wenigen Granen angestellt. Es ist übrigens weit leichter, sich das Cyanogen in genugsamer Menge zu verschaffen als das Anthrazothion; weil einige der Cyanverbindungen fabrikmäßig bereitet werden (Berlinerblau, Cyankali, . . .), und also in Menge zu haben sind, hingegen die Anthrazothionverbindungen zurzeit nicht einmal in den Apotheken offizinell sind. *Th. v. Gr.*

Kupferanthrazothionhydrat wird von der konzentriertesten Salzsäure nicht einmal in der Siedehitze merklich angegriffen, wenn man nur dafür sorgt, daß kein Sauerstoff hinzutreten kann. Fügt man aber nur wenig von einem oxydierenden Körper, z. B. chlorinsaures Kali, hinzu, so wird das Kupfer als Oxyd gelöst, und das Anthrazothion wird zersetzt. Raucht man diese salzsaure Lösung zur Trockenheit ab und übergießt sie mit kaustischer Kalilauge, so entwickeln sich unverkennbar Ammoniakdämpfe. Wäre nun das Metall im Zustande des Oxydes in dieser Verbindung enthalten, so müßte die konzentrierte Salzsäure, die sogar aus allen anthrazothionsauren Alkalien die Säure mit Gewalt austreibt, noch weit leichter und gewaltsamer die Säure aus dem Kupferoxydul verjagen, welches aber nicht erfolgt. Nicht eher als bis ein oxydierender Körper mit ins Spiel kommt, der seinen Sauerstoff dem Metall abtritt, vermag die Salzsäure es zu lösen. 6. Während der Verbindung der Anthrazothionsäure mit leicht reduzierbaren Metalloxyden muß erstere letztere wirklich reduzieren, weil drei ihrer Elemente, nämlich Wasserstoff, Schwefel, Kohle, jedes für sich schon imstande ist, diese und noch viele andere Oxyde zu reduzieren, das vierte Element aber, der Stickstoff, sich neutral verhält, aber doch eher desoxydations- als oxydationsfähig ist. Sollte nun nicht das unter allen Elementen allerwirksamste desoxydierende Element, der Wasserstoff, jene Metalloxyde reduzieren müssen, indem das dadurch entstehende Wasser sich mit dem Metallanthrazothion (oder, wenn es besser klingt, mit dem Anthrazothionid) zu einem Hydrat verbinden kann? — [**240**] 7. Um endlich zu zeigen, daß die Ansicht, die ich über diese Verbindungen habe, wenigstens nicht hypothetischer ist als die *Porrett*sche, führe ich an: daß durchaus niemand imstande ist, mit apodiktischer Gewißheit über die Anordnung der Elemente in einer Verbindung zu entscheiden. Niemand kann z. B. in diesem Falle beweisen, daß der Wasserstoff der Säure nicht an den Sauerstoff des Metalles trete (welches aber durch die vorhergesagten Gründe höchst wahrscheinlich wird), sondern daß ersterer in der Säure und letzterer in dem Metall verbleibe, selbst nachdem sich beide miteinander zu einem neuen Körper vereinigt haben. In dieser Rücksicht haben also beide Meinungen gleiche Ansprüche auf Gültigkeit, während die erstere durch obige Gründe und dem Verhalten der

Metallanthrazothionhydrate unverhältnismäßig an Gültigkeit gewinnt.

§ 12.

Eigenschaften einiger Metallanthrazothionhydrate.

a) Das des Silbers ist weiß, käseartig, sehr voluminös, ähnelt dem salzsauren Silber und wird, selbst nachdem es mit Liquor ammonii behandelt und ausgewaschen worden ist, vom Licht geschwärzt[14]), jedoch weniger als das salzsaure Silber, von dem es sich übrigens leicht unterscheiden läßt, denn es ist nicht wie dieses im Ammoniak löslich. Hierin ähnelt es dem Silberjod, mit dem es aber seiner übrigen Eigenschaften wegen nicht verwechselt werden kann. Flüssige Chlorin bildet damit Silbermuriat, scheidet Schwefel aus, erzeugt Ammoniak und entwickelt Kohlensäure. Dies gilt von der Chlorin auch für alle andern Metallanthrazothionhydrate.

b) Das Goldanthrazothionhydrat kann verschiedene Farben haben, je nachdem es bereitet wird. [**241**] Mit freier Salzsäure und Wasser behandelt, wird es nach und nach dunkelpurpurfarben. In eine konzentrierte Lösung des anthrazothionsauren Kali (des Fällungsmittels) gebracht, wird der dunkle Präzipitat sogleich hell fleischfarben, indem er sich ohne Zweifel mit ein wenig anthrazothionsaurem Kali verbindet. — Sollte nicht das Analoge bei Entstehung des weißen Cyaneisens stattfinden? — Der fleischfarbene Körper wird in Salzsäure wieder dunkelpurpurfarben. Kalien entziehen ihm einen Teil des Anthrazothions und machen ihn gelb. Der Präzipitat ist bei seinem Entstehen und selbst nach dem Trocknen sehr voluminös. Das Goldanthrazothion ist im gelösten anthrazothionsauren Kali löslich und bildet damit eine dunkelrote Flüssigkeit. Ich hatte zu der neutralen salzsauren Goldlösung einen Überschuß von Kalianthrazothionat zugesetzt, und als ich die Flüssigkeit filtrierte, lief sie dunkelrot durchs Filter. Einige Tropfen Ammoniak schieden aus dieser dunkelroten Flüssigkeit ein schwarzes Pulver, und die Farbe der Flüssigkeit verschwand.

c) Das Quecksilberanthrazothionhydrat ist weiß, voluminös und bildet sich durch doppelte Wahlverwandtschaft nur dann, wenn das Metall als Oxydul in einer Säure gelöst ist. Sublimatlösung wird durch das anthrazothionsaure Kali

nicht getrübt. Fügt man aber ein desoxydierendes Zinnblättchen hinein, so fällt Quecksilberanthrazothionhydrat mit metallischem Quecksilber vermengt nieder. Es scheint, daß, wenn das Metall eines Anthrazothionhydrates mehr Sauerstoff enthält, als dem Wasserstoff des Säureverhältnisses entspricht, und es sich in diesem Zustande in einer Säure gelöst befindet, [**242**] dasselbe mit der Anthrazothionsäure durch doppelte Wahlverwandtschaft wirklich ein lösliches anthrazothionsaures Oxyd, nicht aber ein Metallanthrazothionhydrat zu bilden fähig ist.

d) Das Platinanthrazothionhydrat ist gelblichweiß, voluminös, leicht in Säuren und sogar in salzsauren Neutralsalzlösungen löslich. Alkohol schlägt aus letzteren das Hydrat als ein gelblichweißes, flockiges Pulver nieder*).

Die Alkalien, sowie auch die nichtoxydierenden Säuren äußern, wenn kein Sauerstoff hinzutreten kann, keine bedeutende Wirkung auf die Metallanthrazothionhydrate.

§ 13.

Anthrazothionsaures Eisenoxyd.

Diese Verbindung hat eine blutrote Farbe im durchfallenden Lichte. Im gebrochenen Lichte erscheint sie ganz schwarz, zeigt aber auf der Oberfläche zuweilen einen dunkelgrünen metallischen Glanz. Sie deliquesziert an der Luft und läßt sich durchaus nicht im kristallisierten Zustande erhalten. Säuren entziehen ihr das Eisenoxyd und Kalien die Säure. In beiden Fällen verschwindet die Farbe. Sie ist überaus löslich im absoluten Alkohol, wodurch man sie sehr rein erhalten kann. Sie hat einen stiptischen, unangenehmen, metallischen Geschmack. Diese Eigenschaft der Anthrazothionsäure, mit dem Eisenoxyd eine gesättigte rote Farbe hervorzubringen, machen das Kalianthrazothionat als ein Reagens auf Eisen sehr anwendbar[15]). [**243**] Es ist unvergleichlich sicherer als das eisenblausaure Kali, aber nicht so empfindlich wie die Galläpfelsolution. Wenn in einem Wasser, wie z. B. im Geilenauer Mineralwasser, ein kohlensaures Alkali noch außer dem kohlensauren Eisenoxyd

---

*) Die Eigenschaften des Kupferanthrazothionhydrates sind von *Porrett* schon beschrieben in *Schweiggers* Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. XVII, S. 288.

zugegen ist, so zeigt weder das Kalianthrazothionat, noch das eisenblausaure Kali die Gegenwart des letzteren an; man muß daher das Karbonat erst durch eine stärkere Säure neutralisieren. Alsdann wird das Wasser mit dem Kalianthrazothionat rosenrot. Die rote Farbe des anthrazothionsauren Eisenoxydes auf organische Körper, die Haut, Papier, Leinen, Wolle, Seide gebracht, ist sehr vergänglich, indem die Säure nach und nach entweicht. Vielleicht würde man sie aber durch ein Beizmittel fixieren können.

§ 14.

Bestandteilverhältnis des Kupferanthrazothionhydrates.

Diese Verbindung entsteht, wenn man anthrazothionsaures Kali zu einer Kupferoxydlösung gießt und einen desoxydierenden Körper, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul, hinzufügt. Aus dem Entstehen dieses weißen, voluminösen, von *Porrett* beschriebenen Präzipitates ist schon zu schließen, daß der Wasserstoff in dem Säureverhältnis nicht hinreicht, um den Sauerstoff des Oxydes zu Wasser umzuwandeln (§. 12 L. c.); deshalb ist der Zusatz eines desoxydierenden Zwischenmittels erforderlich. *Porrett* hält es für ein anthrazothionsaures Kupferoxydul und berechnet den Gehalt desselben auf 36,855 Säure und 63,145 Metall. [**244**] Es enthält aber, obgleich *Porrett* das Gegenteil behauptet, selbst wenn es lange in einer Wärme getrocknet worden, die nur nicht so stark ist, daß seine weiße Farbe verändert wird (welches auf eine Entmischung deutet) eine beträchtliche Menge Wasser; denn wenn man es, nachdem es getrocknet worden, in einer Glasröhre erhitzt, so wird der obere, kühlere Teil der Röhre stark mit Wassertropfen bedeckt. Man muß es daher als ein Hydrat betrachten, und *Porett*s angegebenes Bestandteilverhältnis bedarf einer Umänderung.

Aus drei Gran dieses Hydrates erhielt ich beim Erhitzen bis zur dunkeln Farbe desselben $\frac{3}{8}$ Gran Wasser; folglich enthält es $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes von dieser Flüssigkeit.

Es muß ferner das Metall im metallischen Zustande darin befindlich sein, weil der Wasserstoff der Säure das Oxyd reduziert, welches man sogar während der Entstehung dieses Hydrates deutlich beobachten kann; denn wenn man die Lösung des anthrazothionsauren Kali in Alkohol zu einer Lösung des

essigsauren Kupferoxydes in Wasser gießt, so entsteht augenblicklich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Kupferfarbe, die erst, nachdem sich die Verbindung vollkommen zu einem Hydrat ausgebildet hat, verschwindet. In diesem Falle muß der Alkohol oder die Essigsäure die Rolle des desoxydierenden Zwischenmittels übernehmen. Die Notwendigkeit der Gegenwart dieses Zwischenmittels zeigt auch, daß sich das Hydrat nur durch die Summe der Verwandtschaften, des Sauerstoffes zum Wasserstoff und des Anthrazothions zum Metall, ausbilden kann.

§ 15.

[**245**] Da man als desoxydierende Zwischenmittel Substanzen anwenden kann, die die desoxydierende Eigenschaft in einem weit geringeren Grade besitzen als nötig ist, um das Kupferoxyd augenblicklich in ein Oxydul umzuwandeln, so ist daraus zu schließen, daß jene Zwischenmittel dem Oxyd weit weniger Sauerstoff entziehen als nötig ist, um es in ein Oxydul zu verwandeln; das übrige tut und vollendet der Wasserstoff der Anthrazothionsäure. Wir wollen daher annehmen, das desoxydierende Zwischenmittel raube dem Oxyd nur $\frac{1}{5}$ seines Sauerstoffes, während die übrigen $\frac{4}{5}$ Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff der Säure in demselben Augenblicke zu Wasser verbinden, da das Metall sich mit dem Anthrazothion und dem gebildeten Wasser zu einem Kupferanthrazothionhydrat konstituiert. Die Richtigkeit dieser Annahme wird sich weiter unten dadurch bewähren, daß wir auf einem ganz andern Wege genau so viel Wasserstoff in dem Säureverhältnis des Hydrates finden werden, als zur Sättigung der $\frac{4}{5}$ des Sauerstoffes, welches das in Verbindung tretende Metall als Oxyd aufzunehmen fähig ist, erforderlich sein wird. Als eine zweite Bestätigung dieser Annahme sehe ich es an, daß in dem Hydrate genau soviel Wasser enthalten ist, als sich durch Vereinigung der $\frac{4}{5}$ des Sauerstoffes des Oxydes mit dem Wasserstoff des Säureverhältnisses auszubilden vermag; nämlich $\frac{1}{8}$ des Gewichtes der ganzen Verbindung, wie wir eben § 14 direkt gefunden haben.

§ 16.

Porrett fand, daß 4,58 Gran Kupferanthrazothionhydrat 2,56 Gran Metall enthalten, welche, um Kupferoxyd zu bilden,

0,64 Gran Sauerstoff verschlucken. [**246**] Unserer Annahme zu folge verbindet sich $\frac{1}{5}$ dieses Sauerstoffes = 0,128 Gran mit dem desoxydierenden Zwischenmittel. Es bleiben also noch $\frac{4}{5} \times 0,64 = 0,512$ Gran Sauerstoff übrig, welche sich mit dem Wasserstoffe der Anthrazothionsäure zu Wasser ausgleichen. Wenn also 2,56 Gran Metall + 0,512 Gran Sauerstoff = 3,07 *) Gran von der ganzen angewandten Hydratmenge abgezogen werden, so findet man die in 4,58 Gran Hydrat enthaltene Säuremenge, nämlich 4,58 — 3,07 = 1,51 Gran Säure. Diese 1,51 Gran Anthrazothionsäure müssen nun 0,067 . . Gran Wasserstoff in sich enthalten, weil so viel gerade ausreicht, um 0,512 Gran Sauerstoff zu 0,578 Gran Wasser umzuschaffen. Folglich werden zu 4,580 Gran Kupferanthrazothionhydrat erfordert 2,560 Gran Kupfer, 1,510 Gran Anthrazothionsäure und 0,512 Gran Sauerstoff, oder nach der richtigeren Ansicht, daß nicht die Säure, sondern die ihres Wasserstoffes beraubte Säure, d. h. das Anthrazothion sich mit dem Metall und Wasser verbinde

aus Kupfermetall = 2,560
» Anthrazothion = 1,442 (= 1,510 Säure — 0,067 Wasserst.)
» Wasser = 0,578 (= 0,511 (2) Sauerst. + 0,067 Wasserst.)
= 4,580 Gran Kupferanthrazothionhydat,

oder in Hunderteilen

Kupfermetall	=	55,89
Anthrazothion	=	31,48
Wasser	=	12,63
	=	100.

[**247**] § 17.

Durch diese stöchiometrische Analyse finden wir nun schon den § 14 auf empirischem Wege gefundenen Wassergehalt des Kupferanthrazothionhydrates aufs beste bestätigt; denn der achte Teil von Hundert ist = 12,5, und wir finden durch Rechnung 12,63, welches so nahe damit übereinstimmt, als man es nur von der Rechnung sowohl als auch vom Versuch verlangen kann. Auch erweist es sich schon jetzt, daß die im vorigen Paragraph von der Wahrscheinlichkeit entlehnte

*) So unbedeutende Größen als zwei Tausendteilchen eines Granes sind, die ich zuweilen, wo es die Einfachheit der Rechnung verlangt, vernachlässige, verdienen keine Berücksichtigung.

Annahme wirklich mit der Natur der Sache übereinkommt; denn der Wasserstoff des Säureverhältnisses zu den $\frac{4}{5}$ des Sauerstoffes des Kupferoxydes addiert, gibt gerade $\frac{1}{8}$ des ganzen Gewichtes des Kupferanthrazothionhydrates Wasser. Weiter unten werden wir sehen, wie genau auch der hier aus jener Annahme abgeleitete Wasserstoffgehalt der Anthrazothionsäure (nämlich 0,067 . . . Wasserstoff in 1,510 Säure) mit demjenigen stimmt, der auf einem ganz andern Wege abgeleitet werden wird. — Jede Hypothese hört auf, bloß Hypothese zu sein, wenn die ihr entsprechenden Phänomene, dem mathematischen Kalkul unterworfen, nicht nur untereinander, sondern auch mit der Hypothese selbst aufs schärfste übereinstimmen. Dann ist sie allerdings als der gemeinschaftliche Ausdruck einer Reihe von Tatsachen zu betrachten und erlangt dann wirklich den Rang, die hohe wissenschaftliche Würde einer Theorie.

§ 18.

Versuche, das Bestandteilverhältnis der Anthrazothionsäure auszumitteln.

[248] In einer Glashütte habe ich gelegentlich kleine, mit gebogenen Röhren versehene Retorten von der Gestalt der der Fig. 3 aus einem Stück aus Glas blasen lassen, die sich mit Vorteil bei chemischen im Kleinen angestellten Versuchen benutzen lassen. Durch die Mündung *a* brachte ich in ȣ eine Portion anthrazothionsaures Kali im kristallisierten Zustande und übergoß es mit konzentriertem, flüssigem Chlorin. Unmittelbar darauf wurde die Mündung *a* verstopft und das Ende der gebogenen Röhre in ein mit Kalkwasser gefülltes Gefäß *b* gebracht. Die chemische Wirkung trat bald ein und wurde, mittels unter ȣ angebrachter Hitze, beschleunigt. Aufbrausen und starker Schwefelniederschlag in ȣ, mit gleichzeitiger Entwicklung von Luftblasen und beträcht-

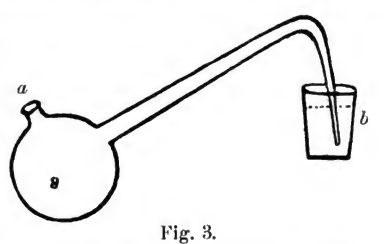


Fig. 3.

licher Trübung der Kalkwassers in *b* waren die sichtbaren Phänomene*). Als die Flüssigkeit einige Zeit bis zum Sieden erhitzt, und die chemische Wirkung vorüber war, sammelte ich den in *a* gebildeten Schwefelpräzipitat aufs sorgfältigste auf einem Filter, dessen Gewicht ich kannte. Nach mehrmaligem Aussüßen desselben mit Wasser, und nachdem er mehrere Tage in der Sommertemperatur, zuletzt aber auf einem erwärmten Teller (auf dem ich das den Präzipitat enthaltene Filter ausgebreitet legte) getrocknet worden war, fand sich das Gewicht des Filters genau um 2 Gran vermehrt. Es war reiner gelber Schwefel[13]), an seinen bekannten Eigenschaften leicht erkennbar. [**249**] Die gesammelte durchfiltrierte Flüssigkeit enthielt aber noch während des chemischen Prozesses gebildete Schwefelsäure; denn salzsaure Barytlösung gab damit einen Präzipitat von schwefelsaurem Baryt, der gesammelt, ausgesüßt, getrocknet und in einem Uhrglase über den *Guyton*schen Lampenapparat bis zum Glühen gebracht, 4,1 Gran wog. Hierzu rechne ich noch $\frac{1}{10}$ Gran des Präzipitates, der auf dem Filter zurückgeblieben war; denn das Gewicht desselben war noch ein wenig mehr als um $\frac{1}{10}$ Gan vermehrt worden, wovon aber noch die Feuchtigkeit abzurechnen ist, so daß das Gewicht des erhaltenen wasserfreien schwefelsauren Barytes = 4,2 Gran anzunehmen ist. Diese sind aber ein Äquivalent von 0,57 Gran Schwefel; folglich ist die aus der zersetzten Anthrazothionsäure ausgeschiedene bis jetzt gefundene Menge Schwefel = 2 Gran + 0,57 Gran = 2,57 Gran.

[**250**] § 19.

Der in *b* im Kalkwasser erzeugte Niederschlag auf dieselbe Weise gesammelt, ausgesüßt, scharf getrocknet und gewogen, wog = 2,85 Gran. Verdünnte Essigsäure löste ihn unter Aufbrausen, indem sich Kohlensäure gasförmig entband. Es blieb aber noch eine höchst geringe Menge eines weißen Pulvers zurück, das sich nach dem Aussüßen und Trocknen nicht mehr wägen ließ. Ein Tropfen Schwefelsäure entwickelte daraus

*) Das Gefäß, welches das Kalkwasser enthält, muß möglich hoch und mit Kalkwasser gefüllt sein, die krummgebogene Glasröhre aber am Ende ziemlich eng auslaufen, um die entweichende Kohlensäure mit dem Kalkwasser so sehr als möglich in Berührung zu bringen.

deutlich den Geruch nach schwefliger Säure. Es hatte sich also zugleich mit dem Karbonat ein wenig Kalksulfit gebildet, indem schweflige Säure mit übergegangen war. Die Essigsäure und die Aussüßwässer mußten einen Teil dieses Sulfites weggespült haben. Ich irre daher wohl nicht, besonders da es mit der weiter unten folgenden stöchiometrischen Berechnung besser stimmt, wenn ich für das Gewicht des gebildeten Kalksulfites = 0,11 Gran rechne, welche, von dem Gewichte des Kalkkarbonates abgezogen, für das letztere = 2,85 Gran — 0,11 Gran = 2,74 Gran zurücklassen. Nun sind aber 0,11 Gr. schwefligsaurer Kalk ein Äquivalent von beinahe 0,03 Gran Schwefel, und diese zu der im vorigen Paragraph gefundenen Schwefelmenge addiert, geben = 2,57 Gran + 0,03 Gran = 2,6 Gran Schwefel. Ferner sind die erhaltenen 2,74 Gran kohlensaurer Kalk ein Äquivalent von 0,328 Gran Kohlenstoff. Folglich muß in der Anthrazothionsäure die Schwefelmenge sich zu der Kohlenstoffmenge verhalten wie 2,6 des ersteren zu 0,328 des letzteren, welches Verhältnis aufzufinden, Zweck des unternommenen Versuches war.

[**251**] § 20.

In eine an ihrem unteren Ende hermetisch geschlossenen Glasröhre schüttete ich ein wenig kristallisiertes, trockenes Kalianthrazothionat und füllte sie nun sorgfältig bis auf einen kleinen Rest mit Quecksilber dergestalt, daß das Salz vom Boden der ziemlich engen Röhre vermöge der Friktion am Hinaufsteigen verhindert wurde. Durch Schütteln und stellenweise angebrachte Wärme brachte ich es endlich dahin, daß in der Röhre keine Spur einer Luftblase zurückblieb. Nun füllte ich den rückständigen Raum der Röhre genau mit konzentrierter Vitriolsäure, schloß die Mündung mit einem Finger, tauchte sie umgekehrt in ein mit Quecksilber angefülltes Gefäß und zog den Finger sogleich wieder weg. Das Vitriolöl mußte natürlich, durch das flüssige, spezifisch schwerere Metall verdrängt, in den oberen Teil der Röhre hinaufsteigen und daselbst mit dem Salze in chemische Wirkung treten. Mittels äußerlich angebrachter Wärme wurde die Röhre endlich fast ganz mit entwickeltem Gase, das größtenteils aus unzersetzter Anthrazothionsäure bestand, angefüllt, so daß nur noch ein Tropfen Quecksilber und darüber das flüssige Magma aus Säure und Salz darin zurückblieb. Jetzt wurde die Röhren-

mündung wieder unter Quecksilber geschlossen, die Röhre herausgezogen und, nachdem sie von außen mit Wasser abgespült und gereinigt worden war, in ein mit destilliertem Wasser zum Teil gefülltes Glas gebracht, um den kleinen Quecksilberrest, wie auch das flüssige saure Magma, hinaus, dagegen aber das Wasser hineintreten zu lassen. Nachdem dieses geschehen, wurde die Röhre mit geschlossener [**252**] Mündung endlich in Kalkwasser gebracht und darin offen gelassen. Das Kalkwasser stieg nun nach und nach sichtbarlich in die Röhre hinauf, indem es allmählich getrübt wurde, und durch Schütteln brachte ich es endlich dahin, daß es sie in Zeit von 15 Minuten vollkommen ausfüllte, so daß auch nicht eine Spur einer Gasblase (die hier Stickgas hätte sein können) zurückblieb. Der im Kalkwasser erzeugte Niederschlag bestand aus kohlensaurem und schwefligsaurem Kalk; es hatte aber auch unzersetzte Anthrazothionsäure absorbiert und gab mit Eisenoxydlösung eine gelbrote Farbe. Das Wasser enthielt nicht nur freie Schwefelsäure und eine Menge ausgeschiedenen Schwefel, sondern auch schwefelsaures Ammonium; denn erwärmte, bis zum Überschuß zugefügte konzentrierte, kaustische Lauge trieb daraus einen starken Ammoniakdampf aus. Dieser Versuch mehrmals wiederholt, gab stets aufs genaueste dasselbe Resultat. Er beweist offenbar, daß die Anthrazothionsäure entweder **Ammoniak** als solches enthält, oder daß wenigstens der **Wasserstoff** und **Stickstoff** genau in der zur gegenseitigen Ausgleichung, d. h. zur **Ammoniakbildung**, erforderlichen Proportion darin enthalten sind (m. vgl. § 8).

§ 21.

Umsonst habe ich mich bemüht, auf einem ähnlichen Zersetzungwege den Stickstoff in Gasform vollständig aus der Anthrazothionsäure auszuscheiden. Wenn ich das Kupferanthrazothionhydrat mit chlorinsaurem Kali vermengt in die Röhre brachte und dann Salzsäure hinaufsteigen ließ, so erhielt ich zwar aus 1 Gran des Hydrates, nachdem die übrigen Gasarten absorbiert worden waren, bei der gewöhnlichen Temperatur und einer Barometerhöhe von 28 Zoll, so viel Stickgas, als 18,5 Gran Wasser Raum einnehmen. [**253**] Es fand sich aber in der flüssigen rückständigen Säure noch salzsaures Ammoniak,

und durch Rechnung fand ich, verglichen mit der gleich folgenden stöchiometrischen Konstruktion, daß nur $\frac{1}{3}$ des in der Säure vorhandenen Stickstoffes entwickelt worden war. Im *Volta*schen Eudiometer würde sich freilich am leichtesten und sichersten das Bestandteilverhältnis der Säure bestimmen lassen. Dazu aber ist nicht nur ein bequemer Quecksilberapparat, sondern auch ein zum Quecksilberbade eingerichtetes Eudiometer erforderlich, und da ich keins von beiden besitze, so mußte ich einen andern, weit mühsameren, aber doch nicht minder genauen Berechnungsweg einschlagen.

§ 22.

Wir haben nun zwei Tatsachen gefunden, die zur Berechnung des Bestandteilverhältnisses der Anthrazothionsäure von Wichtigkeit sind, nämlich das Verhältnis des Schwefels zum Kohlenstoff (§ 19) und das Verhältnis des Stickstoffes zum Wasserstoff (§ 20). Um nun das Verhältnis eines der beiden erstgenannten Körper zu einem der beiden letztgenannten zu erforschen, womit zugleich das Verhältnis aller vier Bestandteile untereinander, folglich die Analyse selbst gegeben wäre, ist nur noch nötig, die absolute Menge eines der vier Bestandteile in einer gegebenen Menge Anthrazothionsäure aufzufinden. Hierzu wählte ich den Schwefel, dessen Gewichtsmenge, wenn er in Schwefelsäure umgewandelt worden ist, sich am sichersten bestimmen läßt. [**254**] *Porrett* hat zwar schon die Schwefelmenge in der Anthrazothionsäure angegeben, da aber meine aus *Porretts* Angaben und meinen eigenen Beobachtungen abgeleitete Analyse des Kupferanthrazothionhydrates (welches er zur Berechnung des Schwefelgehaltes der Säure anwandte, *Schweiggers* Journal f. Chem. u. Phys., Bd. XVII, S. 284) nicht mit der *Porrett*schen stimmt, so hielt ich es für notwendig, *Porretts* Versuch abgeändert zu wiederholen.

§ 23.

Fünf Gran des aus essigsaurem Kupferoxyd und einer Lösung des anthrazothionsauren Kali in Alkohol bereiteten weißen Kupferanthrazothionhydrates, nachdem es in einer Wärme mehrere Tage getrocknet worden, die nicht stark genug war, um seine Farbe zu verändern, wurden mit 25 Gran chlorinsaurem Kali vorsichtig zusammengerieben und in einem Kelch-

glase mit konzentrierter Salzsäure, die salzsaures Baryt bis zur Sättigung gelöst enthielt, übergossen. Das Glas wurde mit einer Glasplatte bedeckt, um die Verspritzung zu verhindern, und so lange gewartet, bis die chemische, mit starker Wärmeentbindung begleitete Wirkung vorüber war. Jetzt fügte ich noch salzsauren Baryt bis zum Überschuß und noch etwas chlorinsaures Kali hinzu und ließ die Flüssigkeit eine Weile sieden, um, wenn ja etwas Schwefel der Oxydation entgangen wäre, diesen in Schwefelsäure und schwefelsaures Baryt umzuwandeln. Während des ganzen Prozesses entwickelte sich durchaus kein Geruch nach schwefliger Säure, wohl aber ein sehr starker Geruch nach Chlorin, das im Übermaß sich bildete. [**255**] Der wohlausgesüßte, sorgfältig gesammelte und über dem *Guyton*schen Lampenapparat in einem Uhrglase durchgeglühte Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wog 7,9 Gran. Da aber auf dem Filter noch ein kleiner Rückstand geblieben war, der $\frac{1}{5}$ Gran wog, so ist das Gewicht des aus 5 Gran Kupferanthrazothionhydrat erhaltenen schwefelsauren Barytes = 8,1 Gran, welches dem *Porrett*schen Resultat (a. a. O. S. 284) ziemlich nahe kommt.

Da nun, wie wir oben § 16 gefunden haben, 1,510 Gran Anthrazothionsäure zur Hervorbringung von 4,58 Gran Kupferanthrazothionhydrat erforderlich sind, so müssen verhältnismäßig 5 Gran desselben Hydrates zu ihrer Bildung 1,65 Gran der Säure fordern. Nun sind 8,1 Gran schwefelsaures Baryt ein Äquivalent von = 1,11 Schwefel. Folglich sind in 100 Teilen der Säure dem Gewichte nach 67,3 Teile Schwefel enthalten, welches mit der *Porrett*schen Bestimmmung (nach welcher die Anthrazothionsäure $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes Schwefel enthält) nahe übereinkommt.

§ 24.

Stöchiometrische Berechnung.

Hiermit wäre nun also auch das dritte Faktum gefunden, welches, um die Synthese der Säure stöchiometrisch zu konstruieren; erforderlich war § 22. Aus diesen drei Datis — nämlich 1. daß sich in der Säure die Schwefelmenge zur Kohlenstoffmenge verhält wie 2,6 des ersteren zu 0,328 des letzteren (§ 18 und 19); 2. daß Stickstoff und Wasserstoff sich genau in der zur Ammoniakbildung erforderlichen Proportion

darin befinden (§ 20); und 3. daß die Säure 67,3 Proz. Schwefel enthält; — [**256**] ist es nun leicht, die Synthese, mithin die Analyse, dieser Substanz stöchiometrisch zu berechnen. In 100 Gewichtsteilen Anthrazothionsäure sind 67,3 Gewichtsteile Schwefel enthalten. Der Rest = 100 — 67,3 = 32,7 enthält die drei übrigen Bestandteile der Säure, und zwar muß die Menge Kohlenstoff so viel betragen, daß diese Menge sich zu 67,3 Schwefel verhält, wie 0,328 zu 2,6. Nun ist 2,6 : 0,328 = 67,3 : 8,49, wofür ich kürzer 8,5 setze. Also ist die gefundene Gewichtsmenge Kohlenstoff = 8,5. Endlich muß der neue Rest, nämlich 32,7 — 8,5 = 24,2, aus Stickstoff und Wasserstoff genau in dem zu Ammoniakbildung erforderlichen Verhältnis bestehen. Da nun nach *Wollastons* Äquivalententafel 21,52 Ammoniak 17,54 Stickstoff enthalten, so müssen 24,2 Ammoniak = 19,7 Stickstoff und 4,5 Wasserstoff in sich schließen.

Demnach besteht die Anthrazothionsäure [16]):

in Hundertteilen aus	67,3	Schwefel
	8,5	Kohlenstoff
	19,7	Stickstoff
	4,5	Wasserstoff
	100,0	

oder nach atomist. Vorstellung [17])	3 Atome	Schwefel	= 60,00
	1 Atom	Kohle	= 7,54
	1 Atom	Stickstoff	= 17,54
	3 Atome	Wasserst.	= 3,98
			89,06.

§ 25.

Man kann diese Säure entweder als aus Schwefelkohle (= 3 Atome Schwefel + 1 Atom Kohle und Ammoniak (= 3 Atome Wasserstoff + 1 Atom Stickstoff), [**257**] oder auch als aus Schwefelwasserstoff (= 3 Atome Schwefel + 3 Atome Wasserstoff) und Kohlenstickstoff (= 1 Atom Kohlenstoff + 1 Atom Stickstoff) zusammengesetzt betrachten. Nur muß man nicht unter diesem Kohlenstickstoff das Cyanogen verstehen; denn dieses enthält doppelt so viel Kohle als jenes, und man könnte das Cyanogen, zum Unterschiede und wegen des größeren (doppelten) Kohlenstoffgehaltes, gekohlten Kohlenstickstoff nennen. Der von *Fourcroy* beob-

achtete Kohlenstickstoff möchte wohl aus 1 Atom Kohlenstoff und 1 Atom oder 2 Atomen Stickstoff bestanden haben (Annales de Chimie XI, 45). Aus dieser Berechnung des Bestandteilverhältnisses der Anthrazothionsäure läßt sich auch schließen, daß in allen Versuchen *Porretts*, in welchen er Blaustoff oder Blausäure mit Schwefelwasserstoff und Kali in Reaktion setzte, die Hälfte des im Blaustoff enthaltenen Kohlenstoffes, während er sich mit dem Schwefelwasserstoffgas zu Anthrazothionsäure verband (entweder als kohlensaures Gas oder als Kohlenwasserstoffgas oder sonst auf irgend eine Art), ausgeschieden, oder in eine andere Verbindung eingegangen sein mußte. Dieser Gegenstand verdient künftig genau untersucht zu werden. Es ist übrigens leicht einzusehen, daß sich, wenn die Anthrazothionsäure durch oxydierende Mittel zersetzt wird, nicht leicht weder Blausäure, noch Blaustoff bilden kann, weil die Oxydation zuerst den Kohlenstoff (als oxydabler) als den Stickstoff treffen, folglich das Verhältnis des ersteren zu letzterem noch mehr verringert werden muß.

§ 26.

[**258**] Wir wollen nun die Wahrheit der in § 15 zwar aus richtigen Tatsachen mit Wahrscheinlichkeit abgeleiteten, aber doch noch immer willkürlichen Annahme (daß nämlich der Wasserstoff der Anthrazothionsäure, wenn sie mit dem gelösten Kupferoxyd das Anthrazothionhydrat dieses Metalles bildet, dem Kupferoxyd nur $\frac{4}{5}$ seines Sauerstoffes raube, während der Rest, $= \frac{1}{5}$ desselben, sich mit dem notwendig zuzufügenden desoxydierenden Zwischenmittel verbinde), dadurch prüfen, daß wir das Bestandteilverhältnis der Anthrazothionsäure, mit Zugrundelegung dieser Annahme, stöchiometrisch berechnen und das Resultat der Rechnung mit dem obigen § 24 vergleichen. Als wir das Bestandteilverhältnis des Kupferanthrazothionhydrates berechneten, fanden wir § 16 und 17, daß 1,51 Anthrazothionsäure, der erwähnten Annahme zufolge, = 0,067 ... Wasserstoff in sich schließen. Ich habe dort die Zahlen der vierten Bruchstelle ganz und die der dritten, wo es die leichtere Übersicht der Rechnung forderte, um eine bis zwei Einheiten vernachlässigt. Eigentlich aber müssen 1,51 Anthrazothionsäure 0,0678 Wasserstoff enthalten, denn 10 Sauerstoff nehmen 1,325 Wasserstoff auf; folglich

müssen 0,512 Sauerstoff (nämlich $\frac{4}{5} \times 0,64 = 0,512$) vom Wasserstoff 0,0678 aufnehmen. Demnach enthalten 1,51 Anthrazothionsäure eigentlich = 0,0678 Wasserstoff; folglich 100 Gewichtsteile der Säure = 4,49 Gewichtsteile Wasserstoff, welches von dem auf einem ganz andern Wege erhaltenen Resultat (§ 24) nur um ein Hundertteilchen abweicht. Diese große Übereinstimmung läßt in der Tat an der Wahrheit der soeben erwähnten Annahme gar nicht mehr zweifeln. [**259**] Führt man nun die Rechnung nach den in § 24 enthaltenen Datis weiter durch, so findet man für die übrigen Bestandteile, für die dieselben Data gelten, auch ganz oder doch fast ganz dieselben Zahlen. Übrigens wird auch die Existenz des Anthrazothions, wenigstens in Verbindung mit leicht reduzierbaren Metallen, durch die Übereinstimmung beider Rechnungen außer allen Zweifel gesetzt.

§ 27.

Bestandteilverhältnis der Anthrazothionsäure nach der Volumtheorie stöchiometrisch berechnet.

Um das Elementarverhältnis unserer Säure in die Volumtheorie zu übertragen, welche vorzüglich geeignet scheint, über die Zusammensetzung der Körper eine deutliche, von hypothetischen Annahmen möglichst freie Vorstellung zu gewähren, wird es nicht überflüssig sein, folgende Betrachtungen als Einleitung vorangehen zu lassen.

Der Volumtheorie liegt die Idee zugrunde, daß sich die Körper in Dampfgestalt, und zwar in einfachen Verhältnissen untereinander verbinden. Wird nun das Gewicht eines bestimmten Volumens atmosphärischer Luft bei 0° R. und einer Barometerhöhe von 28 Zoll = 1,000 gesetzt, und werden die absoluten Gewichte eines gleichen Volumens aller übrigen Körper im Dampfzustande unter denselben Bedingungen erforscht, so zeigen diese absoluten Gewichte zugleich das spezifische Gewicht jedes einzelnen Körpers, rücksichtlich auf das zur Einheit angenommene Gewicht der atmosphärischen Luft. Das spezifische Gewicht permanent elastischer Gasarten kann man auf die bekannte Weise, durch unmittelbares Wägen eines bestimmten Raumes derselben, mit Berücksichtigung der Temperatur und Barometerhöhe, erfahren. [**260**] Um

aber das spezifische Gewicht $= x$ einer Substanz im dampfförmigen Zustande kennen zu lernen, die für sich allein diesen Zustand nicht anzunehmen fähig ist, muß man vor allen Dingen das spezifische Gewicht $= A$ einer gasförmigen Verbindung dieser Substanz mit einem andern gasförmigen Körper zu erfahren suchen, von welchem letzteren das spezifische Gewicht $= B$ schon bekannt ist. Ferner muß man die Zahl der Raumteile des einen und des andern Körpers wissen, welche erforderlich sind, um 1 Raumteil des zusammengesetzten Körpers, dessen spezifisches Gewicht $= A$ ist, zu bilden. Es sei $a =$ der Zahl der Raumteile desjenigen Körpers, dessen spezifisches Gewicht ($= x$) man sucht, und $b =$ der Zahl der Raumteile desjenigen Körpers, dessen spezifisches Gewicht $= A$ man schon weiß; es ist alsdann leicht einzusehen, daß $ax = A - bB$; folglich $x = \frac{A - bB}{a}$.

§ 28.

Ein paar Beispiele können zur Erläuterung dienen. Aus *Davys* und *Gay-Lussacs* Versuchen ist es bekannt, daß Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ihr Volumen nicht verändern, wenn sie sich mit Schwefel zu Schwefelwasserstoff oder zu schwefligsaurem Gas verbinden. Man kann daher mit Wahrscheinlichkeit und den einfachen Mischungsgesetzen zufolge annehmen, daß von dem Schwefel im Dampfzustande ein Raumteil sich mit einem Raumteil Wasserstoffgas oder Sauerstoffgas verbinde, und daß diese zwei Raumteile sich in beiden Fällen zu einem einzigen Raumteil verdichten. [**261**] Unserer Formel gemäß muß also in diesem Falle, wo $a = 1$ und $b = 1$, das spezifische Gewicht eines Raumteiles Schwefeldampf $= x = \frac{A - 1 \cdot B}{1} = A - B$ sein. Nach *Thomson* ist das spezifische Gewicht A des Schwefelwasserstoffgases $= 1{,}777$, und das spezifische Gewicht B des Wasserstoffgases $= 0{,}073$. Die Differenz $A - B$ muß also das spezifische Gewicht eines Raumteiles Schwefeldampf ausdrücken $= 1{,}177 - 0{,}073 = 1{,}104$.

Wir wollen nun das Gewicht des Schwefeldampfes aus dem schwefligsauren Gas ableiten und es mit dem soeben erhaltenen vergleichen. Das spezifische Gewicht des schwefligsauren Gases ist nach *Thomson* (*Schweiggers* Journ. f. Chem.

u. Phys., Bd. XI, S. 57) = 2,193; das des Sauerstoffgases = 1,103; folglich wiegt nach dieser Bestimmung ein Raumteil Schwefeldampf = 2,193 — 1,103 = 1,090, welches von dem ersteren Resultat nur um ungefähr $\frac{1}{100}$ differiert. Als mittlere runde Zahl setze ich daher für das Gewicht eines Raumteiles Schwefeldampf = 1,100.

§ 29.

Das spezifische Gewicht des kohlensauren Gases ist = 1,519; hiervon dasjenige des Sauerstoffgases = 1,103 abgezogen, gibt das spezifische Gewicht eines Raumteiles Kohlenstoffdampf = 1,519 — 1,103 = 0,416. Ich setze als bekannt voraus, daß das Sauerstoffgas bei seiner Umwandlung zu kohlensaurem Gas (wenn nämlich Kohle darin verbrennt) sein Volumen auch nicht verändert.

Man erhält fast dieselbe Zahl, wenn man die Rechnung aus dem spezifischen Gewicht und den Bestandteilen des ölbildenden Gases (gekohltem Kohlenwasserstoffgas) ableitet. Dieses Gas verlangt zu seiner vollkommenen Verbrennung das Dreifache seines eigenen Raumes Sauerstoffgas und gibt damit 2 Raumteile kohlensaures Gas. [262] Folglich muß 1 Raumteil des ölbildenden Gases aus 2 Raumteilen Kohlenstoffdampf und 2 Raumteilen Wasserstoffgas, alle 4 Raumteile zu einem einzigen Raumteil verdichtet, bestehen. In diesem Falle ist $a = 2$ und $b = 2$; also $x = \frac{A - 2 \cdot B}{2}$. Nun ist das spezifische Gewicht des ölbildenden Gases nach *Thomson* = 0,974 = A und das spezifische Gewicht des Wasserstoffgases wie oben = 0,073 = B. Folglich wiegt 1 Raumteil Kohlenstoffdampf = $x = \frac{0{,}974 - 2 \times 0{,}074}{2} = \frac{0{,}828}{2} = 0{,}414$; welches von der ersteren Bestimmung nur um $\frac{1}{500}$ abweicht. *Th. v. Saussure* hat indes das spezifische Gewicht des ölbildenden Gases größer gefunden als es von *Thomson* angegeben worden; daher behalte ich die Zahl 0,416 als das spezifische Gewicht eines Raumteiles Kohlenstoffdampf in der folgenden stöchiometrischen Konstruktion bei.

§ 30.

Um nun endlich letztere nach Raumteilen anzufertigen, ist nur nötig, daß das Gewicht der anzunehmenden Zahl von Raum-

teilen eines jeden Elementes den oben § 22 und 23 erwähnten drei Datis entspreche; nämlich 1. dem Verhältnis des Schwefels zur Kohle = 2,6 : 0,328; 2. dem Verhältnis des Stickstoffes zum Wasserstoff = 1 : 3 dem Raume nach; 3. dem Verhältnis des Schwefels in der Anthrazothionsäure = 67,3 : 100. Diesen Bedingungen wird vollkommen Genüge geleistet, wenn wir die Elemente der Anthrazothionsäure auf folgende Weise nach Raumteilen zusammen ordnen. Sie besteht nämlich aus:

[**263**]

3 Raumteilen Wassertoff
= 3 × 0,073 = 0,219
1 Raumteil Stickstoff
= 1 × 0,969 = 0,969
} = 2 Raumt. Ammoniak = 2 × 0,594 = 1,188

1,188

1 Rmt. Kohlenstoffdampf
= 1 × 0,416 = 0,416
3 Rmt.*) Schwefeldampf
= 3 × 1,100 = 3,300
} = 1 bis 2 Rt. Schwefelkohlendampf = 3,716

3,716**). 4,904

*) *Vauquelin* fand, daß die flüssige, von *Lampadius* entdeckte Schwefelkohle aus 14 Kohle und 86 Schwefel zusammengesetzt sei. Man kann sie daher, nach stöchiometrischer Ansicht, als aus 1 Raumteil Kohlenstoffdampf und 3 Raumteilen Schwefeldampf bestehend betrachten. Dies gibt nach Gewichtsteilen berechnet = 11,2 Kohlenstoff und 88,8 Schwefel, welches von dem *Vauquelin*schen Resultat nicht sehr abweicht. *Th. G.*

**) Man könnte auch annehmen, daß sich statt 1 Raumteil 2 Raumteile Schwefelkohle mit 2 Raumteilen Ammoniak zu Anthrazothionsäure chemisch verbinden, welches nicht eher ausgemacht werden kann, als bis man genau das spezifische Gewicht des imaginären Schwefelkohlendampfes, bei derselben Temperatur = 0° R. und derselben Barometerhöhe = 28 Zoll wie die übrigen Gase, erforscht. *Gay-Lussac* hat zwar durch bei der Siedehitze des Wassers angestellte Versuche das spezifische Gewicht des Schwefelkohlendampfes = 2,670 gefunden. Es fragt sich aber, ob das auch das spezifische Gewicht des imaginären Schwefelkohlendampfes bei 0° R. ist? — Für den Alkoholdampf findet *Gay-Lussac* das spezifische Gewicht = 1,500. Wenn man aber das Bestandteilverhältnis des Alkohols, wie es *Saussure* angegeben, auf Raumteile reduziert, so muß derselbe aus 4 Raumteilen Kohlenstoffdampf = 1,664, 1 Raumteil Sauerstoffgas = 1,103 und 6 Raumteilen Wasserstoffgas = 0,438, bestehen. Die Summe des Gewichtes dieser 11 Raumteile ist = 3,205. Wollte man nun das spezifische Gewicht des Alkoholdampfes nach *Gay-Lussac* = 1,500 auch für den imaginären Alkoholdampf beim Frostpunkt gelten lassen und danach die Verdichtung der 11 Raumteile bestimmen, so

[**264**] Es wäre zu wünschen, daß diejenigen Chemiker, die so glücklich sind, gute Apparate zu ihrer Disposition zu haben, das spezifische Gewicht der wasserfreien gasförmigen Anthrazothionsäure genau erforschten. Dadurch würde man erst imstande sein, die Verdichtung der nächsten Bestandteile (Schwefelkohle und Ammoniak) dieser Säure zu bestimmen. [**265**] Falls sich nur ein Raumteil Schwefelkohle mit zwei Raumteilen Ammoniak zu drei Raumteilen Anthrazothionsäure verbänden, d. h. falls die nächsten Grundlagen der Säure gar keine Verdichtung bei ihrer gegenseitigen chemischen Verbindung erlitten, so würden 3 Raumteile der Säure = 4,904, folglich 1 Raumteil = 1,634 wiegen.

Berechnet man aus dem Gewichte der hier zur Bildung der Anthrazothionsäure (obigen Datis zufolge § 22 und 23) angenommenen Raumteile der Elemente das Gewichtsverhältnis derselben in 100 Gewichtsteilen der Säure, so findet man, bis auf unbedeutende Abweichungen, in den Dezimalen dieselben Zahlen, wie wir sie oben § 24 schon gefunden haben. Diese letztere Gewichtsbestimmung halte ich für die allergenaueste. Einhundert Gewichtsteile der Anthrazothionsäure bestehen nämlich aus:

Schwefel	=	67,29	Gewichtsteilen
Kohlenstoff	=	8,48	»
Stickstoff	=	19,76	»
Wasserstoff	=	4,47	»
Anthrazothionsäure	=	100,00	Gewichtsteilen.

könnte sie nicht nach ganzen Zahlen stattfinden; sie könnte z. B. nicht das Fünffache des ganzen Volumens sein, sondern sie müßte das 5,14 ... fache betragen, und folglich müßten die 11 Raumteile sich zu $\frac{11}{5{,}14\ldots} = 2{,}136$ Raumteile verdichten; denn 2,136 Raumteile würden 3,205 wiegen, folglich 1 Raumteil = 1,500. Die Annahme einer 5,14 ... fachen Verdichtung stimmt aber nicht mit den bisher beobachteten einfachen Verdichtungen. Folglich können die *Gay-Lussac*schen Gewichtsbestimmungen der Dämpfe des Alkohols, der Schwefelkohle usw. nicht als spezifisches Gewicht der imaginären Dämpfe dieser Flüssigkeiten beim Frostpunkt gelten. — Vielleicht würde man indessen die letzteren genau erhalten, wenn man irgend ein Gas, dessen spezifisches Gewicht bekannt ist, mit den zu prüfenden Dämpfen beim Frostpunkte bis zur Sättigung anschwängerte und von dem Gewichte dieses Gemisches das bekannte Gewicht des Gases subtrahierte. (Man vgl. *Hauy*, Traité d. Phys., T. I, p. 181 u. f. seconde édit.)

Th. v. Gr.

§ 31.

Dies ist nun das erste, bis jetzt bekannte, sehr merkwürdige Beispiel einer Säure, die ein Alkali oder doch wenigstens die Elemente desselben, in der zu dessen Bildung genau erforderlichen Proportion (§ 20) in sich und, wie es scheint, als nächste Grundlage in sich schließt.

Künftigen Untersuchungen steht es bevor, zu lehren, ob nicht auch einige andere Säuren, die Urinsäure, Fettsäure amniotische Säure usw., die noch nicht stöchiometrisch analysiert sind, den forschenden Chemiker zu einer gleichen Folgerung zwingen. [**266**] Die Urinsäure wenigstens gibt, mit Chloringas behandelt, allemal salzsaures Ammoniak, und in ihr scheint folglich dies Alkali mittels Kohlenstoff auf dieselbe Weise in eine Säure umgewandelt worden zu sein, wie in der Anthrazothionsäure mittels Schwefelkohle.

Berzelius nennt jeden Körper Säure, der im Kreise der *Volta*schen Säule zum positiven Pol, und ebenso nennt er jeden Körper Base, der zum negativen Pol der Säule übergeht. Es ist aber leicht einzusehen, daß es keine Säure geben kann, die nicht gegen eine andere, noch stärkere Säure elektropositiv, und ebenso keine Base, die nicht gegen eine andere, kräftiger wirkende elektronegativ werden müßte. Wenn also dergleichen Verbindungen der Batterie ausgesetzt werden würden, so müßte die schwächere Säure einer Doppelsäure zum negativen Pol, gleich einer Base, und die schwächere Base einer Doppelbase zum positiven Pol, gleich einer Säure, übergehen. Stickstoff, Jodin, Schwefel verhalten sich bald wie Säuren, bald wie Basen. Nach jener Ansicht gäbe es also gar keine bestimmte Säure, außer Sauerstoff dem allerelektronegativsten, und gar keine bestimmte Base, außer Wasserstoff dem allerelektropositivsten Körper. Nun ist aber weder der Sauerstoff an sich sauer, noch der Wasserstoff an sich basisch oder alkalisch. Jene Erklärung zwingt uns folglich, nur einen Körper als absolute Säure zu betrachten, der durchaus nicht sauer ist, den Sauerstoff, und nur einen Körper als absolute Base, absolutes Alkali, zu betrachten, der durchaus nicht alkalisch ist. [**267**] Auf der andern Seite zwingt sie uns Substanzen, die die ausgezeichnetsten Eigenschaften der Säuren und Alkalien haben, den sauren und alkalischen Geschmack, das Röten und Grünen der blauen

Pflanzensäfte usw., als keine Säuren, keine Alkalien anzusehen. — Den Begriff von Säure mit dem von elektronegativ, ferner den Begriff von Alkali mit dem von elektropositiv synonym stellen, das heißt in der Tat der Sprache Abbruch tun und Vorstellungen, die man, um sie deutlicher zu fassen, voneinander sondern muß, miteinander verwirren. — Diesen Anomalien glaube ich in meiner Erklärung des Begriffes von Säure und Alkali, die ich schon vor vier Jahren (*Schweiggers* Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. IX, S. 331) gegeben, ausgewichen zu sein. Nach meiner Ansicht ist Säure ein Körper, der, in Wasser gelöst, mit demselben eine solche elektrochemische Spannung eingeht, wie der positive Pol der Batterie; Alkali ist dagegen ein Körper, der, in Wasser gelöst, mit diesem eine elektrochemische Spannung hat, wie der negative Pol der Batterie mit derselben Flüssigkeit. Zufolge dieser Erklärung ist man nicht gezwungen, den Stickstoff, den Schwefel, das Jodin weder relativ für eine Säure, noch relativ für ein Alkali zu erklären; denn sie mögen immerhin in gewissen Verbindungen bald mit dem positiven, bald mit dem negativen Pol der Batterie elektrochemische Spannungen eingehen, gerade wie diese Pole mit dem Wasser, so gehen dennoch die erwähnten Substanzen (Stickstoff, Schwefel, Jodin) keine solche Spannung mit dem **Wasser** selbst ein, sondern scheinen sich vielmehr indifferent damit zu verhalten. Das Wasser zeigt bekanntlich am + Pol alle Eigenschaften einer Säure; es rötet blaue Pflanzensäfte, oxydiert Metalle, hindert (neutralisiert) die Wirkungen der Alkalien. Am — Pol zeigt es dagegen alle Eigenschaften eines Alkalis; [**268**] es präzipitiert die in Säuren gelösten Basen, grünt blaue Pflanzensäfte, hindert (neutralisiert) die Wirkungen der Säuren. Es versteht sich übrigens, daß diese Wirkungen im reinen Wasser nur so lange dauern können, als es der elektrochemischen Einwirkung (der Batterie) ausgesetzt ist (m. vgl. *Davys* Beobachtungen in *Schweiggers* Journal f. Chemie u. Physik, Bd. IV, S. 314). — Demnach kann man auch einigermaßen begreifen, wie ein Alkali (Ammoniak) oder dessen Elemente, durch den Beitritt eines andern Körpers (Schwefelkohle), seinen elektrochemischen Standpunkt so sehr verändert (in Beziehung auf Wasser), daß es sogar alle Eigenschaften einer Säure annimmt; denn ein Metall, z. B. das Quecksilber, kann durch den Beitritt, selbst einer sehr geringen Menge, eines andern

Metalles, seinen elektrischen Standpunkt ungeheuer verändern (*Ritters* System) *).

[**269**] § 32.

Die Zahl, mit welcher die Anthrazothionsäure in der *Wollaston*schen stöchiometrischen Skala zu bezeichnen ist, [**270**] findet

---

*) Beiläufig muß ich anführen, daß mehrere der von mir ersonnenen elektrochemischen Ansichten von berühmten Männern benutzt und sogar zur Grundlage ganzer Systeme gedient haben, ohne daß sie mir das Verdienst des ersten Auffassens dieser Ansichten zuerkennen. So z. B. hat gewiß niemand vor mir das Licht, das sich während der Verbrennung entwickelt, aus der Verbindung von + E und — E der in chemischer Wirkung tretenden Körper abgeleitet, wie ich es schon 1807: Ann. de Chim., T. 63, p. 34 bestimmt getan habe. Dort habe ich auch p. 24, gezeigt, warum die bei chemischer Wirkung frei werdende Elektrizität nicht am Elektrometer sichtbar darzustellen ist. Die galvanische Wasserzersetzung — ein verzweifeltes Problem, das *Monge*, *Berthollet*, *Davy*, *Berzelius* umsonst zu erklären bemüht gewesen sind (m. s. *Hauy*, Traité de Physique, T. II, p. 51, ferner Essai de Stat. chim., T. I, p. 216 u. a. die Wasserzersetzung betreffende Akten) — habe ich im Jahre 1805 (zu Ende desselben) dergestalt erklärt und darüber eine Theorie geliefert, die eine sehr ausgebreitete Anwendung auf alle analoge galvanische Phänomene findet, daß seit dieser Zeit die Sache allgemein als abgetan betrachtet wird. Meine Theorie des Phänomens befindet sich in den Ann. de Chim., T. 58, p. 54[25]. Es muß mich daher wundern, wenn *Berzelius* in seinem trefflichen Werke, betitelt: »Elemente der Chemie«, bei der Erklärung der galvanischen Wasserzersetzung ganz genau meine Theorie anwendet, ohne den Verfasser derselben zu nennen, welches er doch sonst bei jeder andern Gelegenheit thut. In meinem ersten Aufsatz, a. a. O. T. 58[25], habe ich angenommen, das Wassser bestehe aus einem Atom Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff, und folgende Figur zur Erläuterung gegeben $p - + = + = + n$. In meinem zweiten Aufsatz T. 63 meinte ich, man könne das Wasser auch als aus zwei Atomen Sauerstoff und einem Atom Wasserstoff zusammengesetzt betrachten, und gab folgende Figur $n \;\; \overset{\circ\,\cdot\;\cdot}{\underset{\circ\,\cdot\;\cdot}{h}} : \overset{\circ\,\cdot\;\cdot}{\underset{\circ\,\cdot\;\cdot}{h}} : \overset{\circ\,\cdot\;\cdot}{\underset{\circ\,\cdot\;\cdot}{h}} : \overset{\circ}{\underset{\circ}{h}} \;\; p$. Die Figur, die *Berzelius* angibt, ist von diesen beiden nur wenig verschieden, nämlich $n \; {}_{\circ}\overset{\circ}{\circ}\overset{\circ}{\circ}\overset{\circ}{\circ}\overset{\circ}{\circ}\overset{\circ}{\circ}{}^{\circ} \; p$. Es ist aber leicht einzusehen, daß diese letztere unrichtig ist; denn wenn die Richtung des Stromes von n nach p oder umgekehrt geht und das Wasser nur aus 2 Atomen besteht, so kann sich die Polarität der Elementarteile des Wassers, welche den gegenseitigen Austausch vermittelt, nicht in einer dieser Richtung perpendikular entgegengesetzten Richtung einstellen, also nicht so. $n \pm \pm \pm \pm p$, sondern auf diese Art, wie in meiner ersten Figur, $p - + - + - + n$. Übrigens ist die Grundidee

man, wenn man die Säuremenge berechnet, welche so viel Wasserstoff enthält, als zur Sättigung von 10 Sauerstoff erforderlich ist. [**271**] Nun nehmen 10,00 Sauerstoff 1,327 Wasserstoff auf, und in 49,04 Anthrazothionsäure sind 2,19 Wasserstoff enthalten; folglich müssen 1,327 Wasserstoff in 29,71 der Säure befindlich sein. Die Zahl 29,71 ist also die Äquivalentenzahl für die Anthrazothionsäure, und zieht man von dieser Zahl die des Wasserstoffes 1,32 ab, so bleibt als Äquivalent für das Anthrazothion = 28,39. — Künftigen Untersuchungen bleibt es vorbehalten zu zeigen, ob nicht Anthrazothionsäure gebildet wird, wenn man *Lampadius*sche Schwefelkohle mit wasserfreiem Ammoniak in Dämpfen über rotglühendes Kali treibt.

---

dieselbe, nämlich der gegenseitige und gleichzeitig mit der Zersetzung eintretende Wechsel der Elementarteile des Wassers. — *Biot* in seinem Traité de Physique, T. II, p. 508, nennt bei Gelegenheit der Erklärung der galvanischen Wasserzersetzung weder mich, noch irgend einen andern, lehrt aber ganz genau die von mir gegebene Theorie und sagt: »Il ne s'est élevé à cet égard qu'une opinion, qui ait soutenu les regards de l'expérience.« So vorteilhaft dies Urteil nun auch für meine Theorie ist, so könnte doch mancher, der mit der chemischen Literatur nicht genau bekannt ist, wähnen, die Opinion (wie sie *Biot* nennt) sei auf einmal bei *Biot* und allen übrigen Chemikern gleichzeitig entstanden, und es sei niemand bekannt, der sie zuerst gehabt hat. Ich sehe mich daher genötigt, durch diese Note an das Publikum zu appelieren! — Es ist wohl nur einem Mangel an Kenntnis der chemischen Literatur zuzuschreiben, wenn man sich so unbestimmt ausdrückt, wie es *Biot* in der erwähnten Stelle thut (m. vgl. übrigens *Thénard*, Traité de Chim., T. I, p. 104, und *Klaproths* und *Wolfs* chem. Wörterbuch, 1. Supplementband, S. 692).

Merkwürdig ist es, daß ich der *Dalton*schen Entdeckung, das Gewicht der Atome betreffend, damals als ich über die galvanische Wasserzersetzung arbeitete, sehr nahe gewesen bin. Die 37. und 38. Figur in *Daltons* System, 2. Bd., Tab. I, sind ganz dieselben, die ich weit früher gegeben habe: Ann. de Chim. a. a. O. Ich gestehe aber, daß mir der herrliche und verwegene Gedanke, das Gewicht der Atome aus den Zusammensetzungen der Körper relativ zu bestimmen, nicht eingefallen ist. *Th. v. Gr.*

[119]

Über die chemische Wirksamkeit des Lichtes[18]) und der Elektrizität,

besonders über einen merkwürdigen neuen Gegensatz dieser Wirksamkeit, den das Licht auf gewisse Substanzen äußert, je nachdem es entweder aus nichtoxydierenden Körpern oder aus der atmosphärischen Luft unmittelbar in dieselben und aus letzteren in jene eindringt.

Von

Theodor v. Grotthuß.

(Aus: Jahresverhandlungen der kurländischen Gesellschaft für Literatur und Kunst. I. Bd. 1819. S. 119—189.)

Vorgelesen in der Sitzung der Gesellschaft, am 6. November 1818.

Beobachtungen, die Lösung des salzsauren Eisenoxydes in Alkohol betreffend.

§ 1.

Längst ist die Entfärbung der salzsauren Eisenoxydtinkturen im Lichte bekannt; da aber nicht alle Umstände hierbei genau wahrgenommen worden sind, so glaube ich, daß folgende Beobachtungen hier gelegentlich einen Platz verdienen, indem sie die Theorie des Phänomens berichtigen.

Die frisch bereitete und filtrierte Lösung des salzsauren Eisenoxydes in Alkohol hat eine gelbe und, wenn sie gesättigter ist, eine braune Farbe. In einer damit angefüllten und wohl verstopften Flasche dem Sonnenschein ausgesetzt, sieht man schon nach ungefähr 20 Minuten sich einen gelbroten

flockigen Niederschlag darin bilden, der ein Eisenoxydsubmuriat ist; die Flüssigkeit wird nach und nach wasserhell, und endlich, nach einigen Stunden fortwährender Einwirkung des Sonnenlichtes, wird der gebildete gelbrote Niederschlag, indem das Oxyd mittels des Alkohols in Oxydul umgewandelt wird, wieder von der sauren Flüssigkeit aufgelöst, ohne daß sie dabei ihr wasserhelles Ansehen verändert. Alkalien fällen aus der gelben oder braunen Tinktur das gelbrote Eisenoxydsubmuriat, welches durch Behandlung mit einem Überschuß von Kali in rotes Eisenoxyd verwandelt werden kann; aus der wasserhellen Tinktur sondern sie dagegen ein grünliches Eisenoxydulhydrat aus. Öffnet man die Flasche, welche die ausgebleichte Flüssigkeit enthält, und stellt sie im Schatten der freien Einwirkung der Atmosphäre aus, so nimmt die Tinktur allmählich eine gelbe Farbe an, indem ein Teil des Eisenoxyduls in Eisenoxyd umgewandelt wird, und nach einigen Tagen erscheint sie gesättigter gelb. [**120**] Nunmehr aufs neue dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird sie zwar wieder wasserhell, ohne dass sich jedoch ein Präzipitat darin bildet, welches nur dann erfolgt, wenn sie viel Eisenoxyd, nicht aber, wenn sie Eisenoxydul und wenig Eisenoxyd enthält.

Leicht ist es, sich zu überzeugen, daß die im Schatten gelb gewordene Flüssigkeit, wenn sie nur kurze Zeit dem Einfluß der Atmosphäre ausgesetzt gewesen ist, doch schon ein wenig Eisenoxyd, mit vielem Eisenoxydul gemengt, in sich aufgelöst enthält, und daß ersteres ihre Färbung veranlaßt; denn wenn man einige Tropfen Kalilauge zufügt und sogleich das Glas verstopft, so entsteht zwar anfangs ein wolkiger, grauweißer Niederschlag, der eine Verbindung des roten Eisenoxydes mit dem bläulichgrünen Oxydul im Hydratzustande, also zwei im *Newton*schen Farbenkreise entgegengesetzte Farben, die sich zu weiß ausgleichen, zu sein scheint; schüttelt man aber die Flasche, so daß die in der Flüssigkeit befindliche freie Säure besser darauf wirken kann, so verringert sich der Niederschlag zusehends, indem das Oxydul wieder aufgelöst wird und nur noch das gelbrote Eisenoxydsubmuriat zurückbleibt; zugleich erscheint die Flüssigkeit wieder wasserhell.

§ 2.

Es ist sonderbar, daß die meisten Chemiker, die über diesen Gegenstand experimentiert haben, noch jetzt der Meinung zu sein scheinen, daß die Eisentinktur, nachdem sie vom Lichte ausgebleicht worden, ihre anfängliche gelbe Farbe im Finstern, auch ohne den Beitritt des atmosphärischen Sauerstoffes, wieder erlangen könne. Einige geben zwar zu, daß wenn das Glas, worin die ausgebleichte Tinktur enthalten ist, geöffnet wird, die gelbe Farbe schneller wiederkehrt, glauben aber doch, daß dies nicht absolut notwendig sei, und daß es auch ohne Zutritt der Atmosphäre, nur langsamer, erfolgen könne (m. s. *Klaprot*s und *Wolf*s Wörterb., IV, S. 645, ferner *Link*, Über die chemischen Eigenschaften des Lichtes, S. 33, *Heinrich*, Von der Natur und den Eigenschaften des Lichtes, S. 104, *Hildebrand*, Encyklop., Bd. I, Heft 1, S. 124 ff.). Dies ist meiner Erfahrung ganz entgegen. Vielmehr habe ich mich vollkommen überzeugt, daß das Gelbwerden nur dann stattfindet, wenn die Flasche nicht genau geschlossen worden oder Luft darin befindlich ist, überhaupt nur dann, wenn der Zutritt der Atmospäre nicht sorgfältig genug von der wasserhellen Tinktur abgehalten wurde. Meine Beobachtungen hierüber habe ich mit einem Alkohol angestellt, der bei einer Temperatur von 14° R. am *Baumé*schen Aräometer 38° zeigte, also ziemlich wasserfrei war, und habe möglichst trockenes salzsaures Eisenoxyd darin gelöst. Das mit dieser Lösung gefüllte Fläschchen wurde erst bis auf 60° R. erhitzt, indem ich es in siedendes Wasser eine Weile eintauchte, hierauf aber sogleich mit einem Stöpsel sehr genau geschlossen. Auf diese Art wird die Luft aus der Flasche ausgetrieben, und man läuft keine Gefahr, daß sie nachher im Sonnenlichte durch diejenige Ausdehnung gesprengt werde, welche die geringere, durch die Sonnenstrahlen in der Flüssigkeit bewirkte Erwärmung, darin hervorzubringen vermag. [**121**] So verschlossen habe ich die Tinktur, nachdem sie vom Lichte völlig ausgebleicht worden war, länger als zwei Monate in einem Kästchen in der vollkommensten Dunkelheit erhalten, ohne daß sie ihre wasserhelle Farbe im mindesten verändert hätte. Als ich aber die Flasche öffnete und die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung schüttelte, wurde sie sogleich gelblich, und diese Farbe nahm täglich an Intensität zu.

Allgemeine Betrachtungen über die chemische Wirksamkeit und die Natur des Lichtes.

§ 3.

Die bisher üblichen Ansichten, den Vorgang bei der erwähnten Wirkung und andern, weiter unten mitzuteilenden chemischen Wirkungen des Lichtes scharf und mit allen Phänomenen übereinstimmend zu entwickeln, scheinen mir keineswegs befriedigend zu sein. Wenigstens läßt sich die übrigens scharfsinnige Ansicht *Rumford*s, die, wie ich glaube, am meisten unter den Physikern Eingang gefunden hat, hier nicht anwenden, daß nämlich das Licht gewisse Elementarteilchen der ihm ausgesetzten Körper vorzugsweise bis auf einen hohen Grad erhitzen und dadurch zuweilen ähnliche Wirkungen wie selbst die Glühhitze hervorbringen soll, welch letztere allerdings, im angeführten Beispiel, die Salzsäure vom Eisenoxyd zu trennen vermag, so daß das Salz in Chlorin und salzsaures Oxydul umgeändert wird (*Thénard*, Tr. de Chim., T. II, p. 573); denn wäre diese Ansicht die richtige, so müßten schlechterdings die roten prismatischen Strahlen, die bekanntlich die am meisten erwärmenden sind, allemal die größte chemische Veränderung, und dagegen die violetten prismatischen Strahlen, die am wenigsten erwärmend sind, die geringste chemische Veränderung in den durchs Licht veränderbaren Körpern hervorbringen.

Da nun aber in den meisten Fällen das diesem gerade Entgegengesetzte stattfindet, wobei ich nur an das Hornsilber zu erinnern brauche, das in gleichen Zeiten im violetten Strahl weit stärker als im roten geschwärzt wird, so scheint jene plausible und scharfsinnige Hypothese *Rumford*s doch nicht länger bestehen zu können (m. vgl. *Berthollet*, Essai de Stat. chim., T. I, p. 198).

§ 4.

Allgemeiner und mit den Tatsachen übereinstimmender lassen sich, meines Erachtens, die chemischen Wirkungen des Lichtes mit denen der Polarelektrizität (Galvanismus) vergleichen. Licht trennt die Bestandteile vieler ponderablen Verbindungen voneinander und zwingt sie, neue Verbindungen

mit seinen eigenen imponderablen Elementen (+E und —E) einzugehen, gerade wie es die Pole der *Volta*-schen Batterie, nur in einem höheren Grade, zu tun vermögen. Aus diesem Gesichtspunkte betrachtet, lassen sich die chemischen Wirkungen des Lichtes unter einfache und allgemeine Klassengesetze bringen, die von Wichtigkeit sind, indem sie dazu dienen können, die Veränderungen a priori zu bestimmen, die eine Verbindung im Lichte erleiden muß.

[**122**] Das erste Klassengesetz glaube ich auf folgende Art ausdrücken zu können:

I. Aus gewissen Lösungen, besonders solchen, die sich leicht zersetzen, ohne daß dabei weder Oxydation, noch Desoxydation, weder Chloridation, noch Dechloridation stattfindet, trennt das Licht die nächsten Bestandteile des in der Lösung befindlichen Salzes in der Art, daß die durch diese Trennung entstehenden neuen Verbindungen, unter den gegebenen Umständen, die möglichst größte Differenz der Löslichkeit in dem angewandten Lösungsmittel haben.

Als Beispiele führe ich an, die Lösung des salzsauren Zinnoxyduls im Wasser, welche, in zwei Kelchgläser verteilt und mit reinem Baumöl übergossen (zur Verhütung der Oxydation), sich weit stärker (eigenen wiederholten Beobachtungen zufolge) in demjenigen Glase getrübt hatte, das 5—6 Stunden lang den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war, als in dem andern, das während dieser Zeit im Dunkeln gestanden hatte. Es bildet sich nämlich ein weißes unlösliches Zinnoxydulsubmuriat, während ein gleichzeitig sich bildendes saures Zinnoxydulmuriat gelöst bleibt[19]).

Hierher rechne ich auch die Lösung des Cyaneisens in Hydrocyan- oder Blausäure, die, nach *Porrett*, im Lichte (*Schweiggers* Journal, Bd. XVII, p. 263) ein weißes Präzipitat, Cyaneisensubhydrocyanat, fallen läßt und, wenigstens in der ersten Zeit der Einwirkung, einen kleinen Anteil Cyaneisen in viel Hydrocyansäure zurückbehalten muß.

Auch die obenerwähnte Lösung des salzsauren Eisenoxydes in Alkohol gehört hierher, aus der das Licht anfänglich ein gelbes Eisenoxydsubmuriat präzipitiert, während ein saures Eisenoxydulmuriat (durch Desoxydation mittels des Alkohols) in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Später erst wird auch das gefällte Eisenoxydsubmuriat auf Kosten des Alkohols, oder auch vielleicht mittels der Säure, desoxydiert, und nun erst

löst es sich wieder in der sauren Flüssigkeit auf, indem es mit ihr ein (saures) Eisenoxydulmuriat bildet.

§ 5.

Ein zweites Klassengesetz der chemischen Wirkungen des Lichtes ist folgendes:

II. In vom Lichte veränderbaren Oxygen- und Chlorinverbindungen desoxydiert oder dechloridiert es gewöhnlich den ponderablen elektropositiven, meist festen Bestandteil oder verhindert dessen Oxy- und Chloridation und oxydiert oder chloridiert zu gleicher Zeit den elektronegativen (oder auch indifferenten), meist flüssigen, oder gasförmigen, oder auch imponderablen (+ E) eigenen Bestandteil; aber auch aus diesen nächsten ponderablen Verbindungen vermag es öfters, durch fortgesetzte Einwirkung, die entfernteren Bestandteile nach demselben Gesetz, besonders durch Vermittlung des Wassers, zu trennen, und seine Wirkung wird nicht eher stationär, als bis es die möglichst entfernteste Trennung der ponderablen Substanzen und neue Verbindungen derselben mit seinen eigenen imponderablen Elementen (± E) hervorgebracht hat.

Absolute Oxydation, Hydrogenation und Chloridation gibt es nie, und ebensowenig als absolute Desoxydation, Dehydrogenation und Dechloridation. [**123**] Diese würden nur dann stattfinden können, wenn wir Oxygen, Chlorin (gasförmiges Chlorin enthält + E, und kristallisiertes Chlorin enthält wenigstens noch Wasser chemisch gebunden), Hydrogen, jedes absolut für sich (isoliert) darzustellen fähig wären. Jede Desoxydation, Dehydrogenation, Dechloridation, folglich auch die durch das Licht bewirkte, ist stets mit gleichzeitiger Oxydation, Hydrogenation, Chloridation, entweder einer ponderablen oder imponderablen Substanz, verbunden, und jene so häufig gemißbrauchten Ausdrücke sind in der Tat nur relativ, indem man sie gewöhnlich nur auf diejenigen Veränderungen bezieht, die die ponderable Materie erlitten hat.

§ 6.

Diese beiden Klassengesetze der chemischen Wirkungen des Lichtes sind, meines Wissens, nie so einfach und deutlich



dargestellt worden, obgleich sie ohne Zweifel der gemeinschaftliche Ausdruck einer großen Reihe von mehreren Physikern beobachteter Tatsachen sind. Wahrscheinlich rührt dies daher, daß man alle die hierher gehörigen zahlreichen Phänomene nicht aus dem Gesichtspunkte der Polarelektrizität gehörig aufgefaßt hat, welche uns doch darüber die einfachsten und klarsten Begriffe zu geben vermag. In den über diesen Gegenstand publizierten Schriften werden die chemischen Phänomene des Lichtes gewöhnlich unter zwei Klassen gebracht; man führt nämlich Beispiele von Desoxydationen und Oxydationen an, die durchs Licht bewirkt werden, scheint aber nicht die Sache aus einem allgemeineren Standpunkte aufgefaßt und bedacht zu haben, daß keine dieser beiden Wirkungen ohne die andere gleichzeitig stattfinden kann.

Die Anwendung dieser Gesetze zur Erklärung der Färbung des Hornsilbers (welches nach *Scheele*s gründlichen und, meines Erachtens, nicht widerlegten Versuchen eine wahre Reduktion erleidet [s. dessen phys.-chem. Werke, herausgeg. von *Hermbstädt*, I, S. 136]), der Entfärbung der Gold- und Eisentinkturen, der Schwärzung des salzsauren Zinnoxyduls, welches sich in Alkohol gelöst befindet (eigenen Beobachtungen zufolge), der Herstellung der Gold-, Silber-, Quecksilber-, Blei- und anderer Oxyde, der von *John Davy* bemerkten Nichtchloridation des Quecksilbers und Chloridation des Kohlenoxydgases, wenn alle drei Substanzen sich gemeinschaftlich im Lichte berühren usw., ist so leicht, daß ich nicht ins einzelne überzugehen brauche.

§ 7.

Über die Wirkungen des farbigen Lichtes ist man noch lange nicht im Reinen. Die darüber von mehreren Physikern mitgeteilten Beobachtungen stehen oft so sehr miteinander im Widerspruch, daß man unmöglich mit Zuverlässigkeit darauf bauen und gemeinschaftliche Ausdrücke (Theorien) dafür auffinden kann. Die Ansicht, nach welcher die brechbareren Strahlen die desoxydierenden und die weniger brechbaren die oxygenierenden Strahlen sein sollen, ist durchaus zu verwerfen, da bis jetzt kein einziger entscheidender Versuch diesen Gegensatz beweist, und sogar eine Beobachtung *Davy*s ihr geradezu entgegen ist. *Davy* fand nämlich, daß das flohfarbene Peroxyd des Bleies in den am wenigsten brechbaren Strahlen einen

Stich ins Rote annimmt und endlich schwarz wird, wie wenn es von Wasserstoffgas berührt worden wäre (*Davy*s Elemente, Übers. I, S. 187). Dagegen litt es keine Veränderung in den am stärksten brechbaren Strahlen.

[**124**] Meiner Einsicht nach muß derjenige Körper, abgesehen von seiner chemischen Natur, am kräftigsten auf ein gegebenes farbiges Licht, und umgekehrt letzteres auf ihn, reagieren, der im natürlichen Zustande eine diesem farbigen Lichte **entgegengesetzte** Farbe zeigt. Wenn z. B. rote Strahlen auf einen roten Körper fallen, so werden sie, im Fall er durchsichtig ist, ohne Schwierigkeit durchgelassen, und, im Fall er undurchsichtig ist, ohne Rückhalt reflektiert. Fallen aber bläulichgrüne (im *Newton*schen Farbenzirkel dem Rot entgegengesetzte) Strahlen auf denselben Körper, so werden in beiden Fällen sehr viele dieser Strahlen absorbiert, und diese Absorption, dies Eindringen mit Schwierigkeit in die Substanz des Körpers, muß, wenigstens in vielen Fällen, Ursache einer größeren chemischen Wirkung sein; sollte nicht das weiße Silbermuriat deswegen in den dunkelsten Farben des Farbenbildes am meisten chemisch verändert werden, weil diese Farben seiner eigenen hellen am meisten entgegengesetzt sind und folglich beim Eindringen in die Substanz desselben den größten Widerstand und Aufenthalt darin erfahren? Sollte nicht das Analoge bei der Phosphoreszenz der Lichtsauger stattfinden, die immer (wenigstens die bis jetzt bekannten) eine weiße Farben haben? Sollte nicht im angeführten Beispiel das flohfarbene Bleioxyd, dessen natürliche Farbe dem dunklen Violett wenigstens unter allen prismatischen Farben am nächsten kommt, deshalb von den weniger brechbaren Strahlen am meisten verändert (reduziert) werden, weil letztere mit seiner eigenen Farbe am meisten kontrastieren? Das rote Quecksilberoxyd wird dagegen nach *Davy* in den brechbareren Farben (und wahrscheinlich, dieser neuen Ansicht entsprechend, am meisten in den blauen oder bläulichgrünen Strahlen) stark desoxydiert (a. a. O. S. 188). Eine Mischung aus Chlorin und Wasserstoffgas verbindet sich scheller zu Salzsäure, wenn rotes prismatisches Licht darauf fällt, als wenn es vom violetten Lichte getroffen wird, zufolge *Davy*s Beobachtung a. a. O.[20]). In diesem höchst verdünnten Zustande, als Gas, kann die Farbe der Chlorin keinen Einfluß haben, oder es muß wenigstens der Einfluß der größeren Wärme der roten Strahlen in diesem Falle überwiegend sein. Befindet sich aber

die Chlorin in einem verdichteteren Zustande, so muß ihre natürliche gelbe oder grünlichgelbe Farbe die größte Reaktion auf das dieser Farbe entgegengesetzte blaue oder violette Licht ausüben. Es ist möglich, daß bei Anwendung der Chlorinmetalle das Licht vorzugsweise nur in die Substanz der Chlorin, nicht aber in die des Metalles, oder doch weniger in dieselbe einzudringen vermag. Dann ergibt es sich von selbst, warum die Chlorinmetalle im blauen und violetten Lichte die größte Veränderung erleiden, und entweder entfärbt (als Beispiel führe ich das gelbe [salzsaure] Chloringold an), d. h. von der entgegengesetzten Farbe auf den Indifferenzpunkt zurückgebracht, oder dunkel gefärbt (d. h. eine gewisse Farbe erhalten, die unter den gegebenen Umständen derjenigen möglichst analog ist, die das brechbarere Licht selbst hat) werden.

[**125**] Die konzentrierte Lösung der Chlorin in Wasser hat eine goldgelbe Farbe. Sie muß daher am schnellsten in dem dieser Farbe entgegengesetzten blauen oder blauvioletten Strahl ausgebleicht oder in Salzsäure verwandelt werden, welches den Beobachtungen *Davy*s (a. a. O.) vollkommen entspricht. Nur hat *Davy* den Grund der von ihm angegebenen interessanten Beobachtungen nicht aufgefunden. Meinen eigenen Beobachtungen zufolge konnte ich keinen merklichen Unterschied in der Gasaussonderung wahrnehmen, wenn ich eine mit flüssiger Chlorin völlig gefüllte und in dieser Flüssigkeit umgestürzte Glasröhre bald in rotes, bald in blaues prismatisches Licht brachte, sie schien mir aber merklich schwächer im gelben Lichte zu sein. Ich hatte mir die flüssige Chlorin dadurch in einem sehr konzentrierten Zustande verschafft, daß ich das chlorinsaure Kali (muriate de potasse suroxigéné), mit rauchender Salzsäure vermengt, in einer leicht verstopften Flasche eine Weile in der Dunkelheit, bis sich keine Gasbläschen mehr entbanden, stehen ließ. In diesem konzentrierten Zustande wird die Chlorin mit außerordentlicher Schnelligkeit und starker sichtbarer Gasentbindung im Sonnenlichte zersetzt oder in Salzsäure umgewandelt.

§ 8.

Zwei neue und entscheidende Versuche haben eigentlich die Auffassung dieser Ansicht bei mir veranlaßt und bestätigen sie aufs beste. Nach vielen vergeblichen Forschungen habe ich

endlich zwei höchst empfindliche Reagenzien für das Licht aufgefunden, denen, rücksichtlich ihrer Empfindlichkeit, nicht leicht ein anderes gleichgestellt werden kann. Das erste ist die blutrote Lösung des anthrazothionsauren Eisenoxydes in Alkohol, das zweite die saphirblaue Jodinstärkelösung in Wasser, die ich mit ein wenig Alkohol gewöhnlich zu vermengen pflegte. Man erhält sie dadurch sehr leicht, daß man zu einer sehr verdünnten Lösung der Stärke in siedendem Wasser einige Tropfen Jodinalkohol hinzufügt. Dünne und enge Glasröhren, die, mit diesen Flüssigkeiten gefüllt, dem natürlichen Sonnenlichte ausgesetzt werden, erscheinen in 1 – 2 Stunden wasserhell, ja dies geschieht sogar (wenigstens mit der erst genannten) in einigen Minuten, wenn sie in einem sehr verdünnten Zustande angewandt werden.

Mit diesen Flüssigkeiten füllte ich zwei kristallhelle, dünne, sieben Zoll hohe und drei Linien im Diameter haltende Glasröhren völlig an und stellte sie, nachdem sie mit Wachs an an ihrem oberen Ende genau verstopft worden waren, horizontal in das 4¼ Zoll breite auf den Fußboden fallende prismatische Farbenbild. Die Sonne schien anhaltend heiter, das Prisma war von Flintglas, und die Farben des Bildes waren sehr lebhaft. Allmählich, sowie sich der Standpunkt des Bildes änderte, zog ich vorsichtig, jede unnütze Bewegung meidend, die Glasröhren in das weichende Spektrum dergestalt hinein, daß immer eine und dieselbe Farbe auf eine und dieselbe Stelle der Röhre und der darin befindlichen Flüssigkeit zu stehen kam. [**126**] Der Versuch begann um 8 Uhr morgens. Um 11 Uhr betrachtete ich beide Röhren genau, indem ich sie vorsichtig von der Erde aufhob.

Die rote anthrazothionsaure Eisenoxydtinktur (diese Tinktur hatte ich sehr verdünnt angewandt, sie hatte die Farbe des roten Champagnerweines, œil de perdrix) war da, wo sie von der Mitte des Farbenbildes, also von den bläulichgrünen Strahlen, getroffen worden war, vollkommen wasserhell; sie war dagegen im roten, pomeranzenfarbenen, dunkelblauen und violetten Lichte um so mehr unverändert rot geblieben, je weiter diese Farben im Spektrum von der bläulichgrünen abstanden.

Die blaue Jodinstärkelösung zeigte schon ein deutliches Hellerwerden an der Stelle, wo sie vom gelben Lichte getroffen worden war; ich stellte sie nochmals in derselben Richtung vorsichtig in das Spektrum hinein und nahm sie erst um

12 Uhr wieder hinaus. Jetzt waren die Veränderungen auffallend sichtbar. Zwischen dem gelbroten und blauen Licht, also vorzüglich im gelbgrünen Strahl, war die schöne blaue Farbe der Flüssigkeit vollkommen verschwunden, sie war es auch fast ebenso in den Stellen, die vom natürlichen Tageslicht (nicht Sonnenlicht) getroffen worden waren; dagegen hatte sich die blaue Farbe im Violettblau am vollkommensten, und fast ebensogut im Blau und Rot, erhalten. Dabei ist anzumerken, daß diese Stellen, in welchen sich die Farbe erhalten hatte, noch außer dem natürlichen Tageslicht, auch noch das Farbige des Prismas erhielten, und daß folglich das letztere die Ausbleichung verhindert haben muß. Man glaube ja nicht, daß die in den engen Röhren farblos gewordenen Stellen der Flüssigkeit sich, wenn die Röhren ruhig stehen, leicht mit der übrigen Flüssigkeit gleichförmig mengen. Man darf nur z. B. auf die wässerige Jodinstärkelösung in der Röhre ein paar Tropfen helles Wasser gießen, so wird man nur mit der größten Mühe durch starkes Schütteln es gleichförmig mit der übrigen Flüssigkeit vermengen können.

Aus diesen und den obenerwähnten von *Davy* mitgeteilten Beobachtungen glaube ich nunmehr mit Zuverlässigkeit schließen zu können, daß das farbige Licht diejenige Farbe der ihm ausgesetzten Körper zu **zerstören** sucht, die seiner eigenen **entgegengesetzt** ist, und daß es seine **eigene,** oder eine ihm **analoge** Farbe, darin zu **erhalten** strebt. Die chemische Wirkung muß daher im zusammengesetzten Verhältnis stehen mit der Veränderbarkeit der anzuwendenden Substanz und dem Gegensatz ihrer natürlichen Farbe.

§ 9.

Sollten sich auch einige Tatsachen dem ersten Anscheine nach nicht unter dieses Gesetz fügen wollen, so muß man doch erst in Erwägung ziehen, daß wir nicht immer die wahre Farbe derjenigen Substanz einer Verbindung kennen, auf die das Licht vorzugsweise zu wirken scheint. Es ist z. B. möglich, daß absolut wasserfreies Chlorinsilber eine rote oder rötliche Farbe hat, und dann wäre erklärt, warum es im roten prismatischen Licht fast gar keine Veränderung erleidet. [**127**] Doch, wollte man auch diese Hypothese nicht zugeben, so er-

gibt sich doch aus den genauen Beobachtungen *Seebecks* (in Herrn v. *Goethes* »Zur Farbenlehre«, II, S. 717 ff.), daß das weiße (wasserhaltige) Hornsilber in jeder Farbe des prismatischen Strahles eine diesem möglichst analoge Farbe annimmt, und daß es z. B. im Rot rosen- oder hortensienrot wurde. Der allererste Grad derjenigen chemischen Veränderung, die es durchs Licht erleidet, scheint daher dem weißen Hornsilber die rötliche Farbe zu erteilen, und sobald es diese angenommen hat, muß die Wirkung des roten Lichtes, ganz meiner Ansicht entsprechend, stationär oder doch sehr vermindert werden.

Um ihm eine dem Violett analoge Farbe zu erteilen, dazu wird schon ein höherer Grad chemischer Veränderung erfordert, und es erleidet sie im violetten prismatischen Lichte. Die Annahme besonderer unsichtbarer chemischer und wärmender Strahlen im prismatischen Spektrum ist demnach durchaus zu verwerfen, besonders da *Bérard* außerhalb dem äußersten prismatischen Rot nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung über die der umgebenden atmosphärischen Luft, und nicht, wie *Herschel*, das Maximum der Wärme des ganzen Spektrums daselbst gefunden hat (*Biot*, Traité de Ph., T. IV, p. 602), und da ich auch schon längst angezeigt habe, daß die vom Auge unter den gewöhnlichen Umständen nicht zu unterscheidenden alleräußersten prismatischen Farben, doch noch durch den Kontrast sichtbar gemacht werden können (m. s. meinen Aufs. in *Schweiggers* Journal, Bd. III, S. 155).

§ 10.

Die Folgerung, daß das farbige Licht in den ihm ausgesetzten Substanzen seine eigene Farbe schont oder sie auch nach Möglichkeit darin zu erzeugen sucht, während es die ihm entgegengesetzte Farbe zu zerstören strebt, gibt uns auch über einige andere Phänomene Aufschluß. *Wollaston* sah das Guajakharz in den brechbarerern Farben grün, in den weniger brechbaren gelb werden (*Nichols*, Journ., VIII, 294); die grüne Farbe scheint von Oxydation herzurühren, denn *Brande* sah das Harz im Sauerstoffgas schneller als in der atmosphärischen Luft grün werden. Dies erfolgt auch, wenn es mit Chlorin oder mit Salpetersäure in Berührung kommt (Phil. Trans. 1816 und Phil. Mag., XXV, 105). Es lassen sich aber diese Veränderungen auch durch eine

Dehydrogenation des Harzes erklären, denn ich habe gefunden, daß die Lösung des Guajakharzes in Alkohol, mittels einiger Tropfen Jodinalkohol, erst blau, dann grün und ungefähr eine Minute später braun wird, welches ich hier beiläufig anführe. *Brande* will dagegen gefunden haben, daß es durch Chlorin erst grün, dann blau und endlich braun wird. Das Phänomen mag nun von Oxydation oder Dehydrogenation abhängen, so sieht man doch, daß dasjenige prismatische Licht die Farbenveränderung hervorbringt, dessen eigene Farbe dieser möglichen Farbenveränderung analog ist.

[**128**] In dergleichen Fällen scheint daher die Tendenz des farbigen Strahles (wenn ich mich so ausdrücken darf), seine eigentümliche Farbe dem ihm ausgesetzten Körper mitzuteilen, die chemische Wirkung zu bestimmen. So sah auch z. B. *Davy* (a. a. O.) das dunkle Quecksilberoxydul in den roten Strahlen rot werden, während es in den seiner Farbe analogen brechbareren keine Veränderung erlitt. Das Rotwerden muß aber entweder durch eine Sauerstoffabsorption aus der Luft oder durch eine Verteilung des in dem Oxydul schon befindlichen Sauerstoffes erfolgt sein, so daß es in rotes Oxyd und metallisches Quecksilber umgewandelt wurde, wie dies *Gay-Lussac* und *Thénard* bei Anwendung des natürliches Sonnenlichtes beobachtet haben (Recherches physicochimiques, T. II, p. 195). Das rote angefeuchtete Quecksilberoxyd sah *Davy* von den violetten Farben, sowie von Sauerstoffgas, verändert werden; wahrscheinlich wird es, da das Rot desselben ins Gelbliche fällt, die größte Wirkung vom blauen prismatischen Lichte erleiden.

Es ist wirklich auffallend, daß, soviel ich weiß, die über diesen Gegenstand experimentierenden Physiker immer nur in den Extremen des prismatischen Farbenbildes, und sogar noch außerhalb desselben, einen Gegensatz der chemischen Wirksamkeit gesucht haben, der gar nicht existiert, und dagegen den Gegensatz, der wirklich existiert und schon längst von *Newton* in seinem Farbenzirkel graphisch dargestellt wurde (ohne jedoch die chemische Wirksamkeit desselben, die *Newton* damals nicht kannte, zu berücksichtigen), ganz übersehen haben. (*Newton*, Optices Lib. I, P. II, prop. VI, probl. II.)

Noch könnte ich viele andere Tatsachen zur Unterstützung der soeben entwickelten Ansicht anführen. Ich begnüge mich aber, nur die zuverlässigsten hervorgehoben zu haben, und will nur noch anführen, daß ich die im § 8 beschriebenen

Versuche auf die erwähnte Weise auch mit einigen andern Flüssigkeiten angestellt habe. So fand ich die golbgelbe Lösung des kristallisierten (säurefreien) Chloringoldes in Alkohol am schnellsten im Blau ausgebleicht, und die Farbe der grünen Blättertinktur erhielt sich am längsten in der ihr analogen blaugrünen Farbe des Spektrums. In allen diesen Versuchen war der Zutritt der atmosphärischen Luft verhindert. Mit der zuletzt genannten Flüssigkeit habe ich jedoch kein so überzeugendes Resultat erhalten, weil ich durch zufällige Umstände verhindert wurde, sie lange genug zu beobachten. Noch weniger Veränderung konnte ich in der goldgelben salzsauren Eisenoxydlösung durch Alkohol bemerken, obgleich ich sie fünf Stunden lang ununterbrochen beobachtete, und diese Flüssigkeit steht in Hinsicht ihrer Empfindlichkeit den von mir aufgefundenen Reagenzien, nämlich der verdünnten anthrazothionsauren Eisenoxydtinktur und der Jodinstärkelösung, bei weitem nach. Diese letzteren Flüssigkeiten gaben mir dagegen jedesmal, wenn nur der Versuch bei anhaltend hellem Sonnenschein 3—4 Stunden lang ununterbrochen fortgesetzt wurde, ein entscheidendes, nicht den mindesten Zweifel übrig lassendes Resultat. Auch sind diese Flüssigkeiten die ersten bis jetzt (meines Wissens) bekannten Substanzen, welche die größte chemische Veränderung von den in der Mitte des prismatischen Farbenbildes befindlichen Strahlen erleiden und dagegen von den äußeren Strahlen sogar gegen diejenige Veränderung geschützt werden, die das natürliche Tageslicht darin hervorzubringen vermag.

§ 11.

[**129**] Wollte man nun noch die Frage aufwerfen, warum denn die farbigen Strahlen ihre eigene Farbe in den Körpern herzustellen oder zu erhalten suchen? so ist dies wohl die letzte Frage, die man vernünftigerweise aufwerfen kann. Hierauf aber erwidere ich Folgendes:

Im 14. Bande von *Schweiggers* Journal S. 164 u. f.[26]) habe ich gezeigt, daß das Licht als aus den beiden Elementen der Elektrizität bestehend betrachtet werden kann. Die Farben des Lichtes können entweder aus den mehr oder minder großen Oszillationen der Lichtmaterie oder, wie ich jetzt geneigt bin anzunehmen, aus der mehr oder minder großen polarischen Disposition zur Trennung oder Vereinigung der

Elemente der Lichtmaterie abgeleitet werden. — Die farbigen Strahlen müssen daher mittels ihrer Bewegung dahin streben, in der Substanz der Körper, in welche sie eindringen, eine solche Veränderung hervorbringen, durch welche letztere geeignet wird, den Strahlen aliquote Teile, entweder für ihre Schwingungen oder für ihre polarische Disposition ihrer eigenen Elemente (+ E, — E) darzubieten; denn sicherlich muß die Bewegung dieser Strahlen in denjenigen Substanzen am schwierigsten stattfinden, deren farbenerzeugende Elementarteilchen keine solche aliquote, den farbigen Strahlen entsprechende Ausdehnung besitzen, d. h. die eine ihnen entgegengesetzte Farbe im natürlichen Lichte zeigen. Das Licht strebt also dahin, seine eigene Bewegung möglichst leicht in der Substanz fortzusetzen, in welche es einzudringen vermag[21]), und dies Streben muß so um größer sein, je weniger die natürliche Farbe der Substanz mit der des Lichtes übereinkommt. *Newtons* sogenannte Accessus facilioris transmissionis et reflexionis luminis zeigen uns übrigens deutlich genug, daß das farbige Licht nur in solchen Richtungen durch durchsichtige Körper hindurch zu gehen vermag, in welchen es aliquote Teile, entweder für seine Schwingungen oder für seine Disposition zur Trennung seiner Elementarteile, antrifft. An den Stellen des durchsichtigen Mittels, in welchen es diese aliquoten Teile nicht antrifft, geht das farbige Licht **nicht** hindurch, sondern wird reflektiert und auch wohl zum Teil absorbiert*), welches letztere von der eigentümlichen Natur der Substanz abhängt, die vom Lichte getroffen wird. Die Tatsache ist von *Newton* aufgefunden, aber weder von ihm, noch von einem andern erklärt worden.

[**130**] Man hat wahrgenommen, daß die roten prismatischen Strahlen die am meisten, und die violetten, die am wenigsten erwärmenden sind. Die Versuche aber sind mit dunkeln Thermometern (z. B. Metallthermometern, geschwärztem Glase, *Leslies* Photometer) angestellt worden. Wie würde nun wohl das Resultat ausfallen, wenn man z. B. ein mit rotgefärbtem Alkohol

*) Ich gebrauche hier den Ausdruck »absorbieren« in dem gewöhnlichen Sinne. Richtiger wäre es, zu sagen: »und auch wohl zum Teil in Wärme umgewandelt.« Lichtsauger, darunter alle weißen, die Elektrizität wenig leitenden Substanzen gehören, absorbieren meines Erachtens das Licht und strömen es als solches von sich. Schwarze Körper verwandeln dagegen das Licht in Wärme. (M. s. meine Abh. im 14. Bande von *Schweiggers* Journal)[26]).

gefülltes Thermometer oder ein aus einem stark rotgefärbten Glase bestehendes Differentialthermometer anwenden würde? — Ich habe es bisher nicht versucht, habe aber, da es mir ohnehin an Apparaten mangelt, wenigstens die Ideen nicht unterdrücken wollen, die, während ich dies schreibe, bei mir entstanden sind, und die dazu beitragen können, unsere Kenntnisse, Licht und Wärme betreffend, zu vermehren. Sollte nicht ein rotes Thermometer im gelblichgrünen Strahl, ein gelbes im blauen Strahl usw. den höchsten Temperaturzustand verraten? Die Farbe des Thermometers müßte jedoch nicht gar zu dunkel sein, um einen richtigen Schluß aus diesem Versuche ziehen zu können. Ein mit einer grünen Flüssigkeit gefülltes Glasthermometer wird wahrscheinlich im Rott und Violett gleiche Wärmegrade anzeigen.

§ 12.

Licht entsteht allemal (wie ich dies schon im Juli 1807 in den Annales de Chimie S. 30, also weit früher als *Berzelius*, für den Fall der Verbrennung des Wasserstoffgases, angegeben habe), wenn die beiden elektrischen Fluida ($\pm$ E) sich bei gleichzeitiger Überwindung gewisser Hindernisse (z. B. des isolierenden luftleeren oder lufterfüllten Raumes oder auch der chemisch wirksamen Masse), — Wärme hingegen, wenn sie sich ohne Hindernisse gegenseitig vereinigen, oder auch letztere, wenn die schon miteinander verbundenen elektrischen Fluida (d. h. die indifferente Elektrizität = Wärme = Äther) sich in einem Körper anhäufen. Selbst in der *Torricelli*schen Leere entsteht Licht durch Vereinigung von + E und — E, ja sogar nach *Morgan* Wärme; m. s. *Lichtenberg*s Magazin für das Neueste aus der Physik, I, St. 3, S. 24. — Diese Wärme muß in der Tat bedeutend sein, da jeder elektrische Funken doch nur einen unberechenbar geringen Zeitmoment dauert und, selbst wenn man eine Reihe aufeinanderfolgender Funken anwendet, die Unterbrechungsmomente unverhältnismäßig länger dauernd als die Erzeugungsmomente sein müssen; da ferner die in der *Torricelli*schen Leere durch diese Funken hervorgebrachte Wärme in einem bedeutenden Raume zerstreut, nicht nur von dem flüssigen Metall der *Torricelli*schen Röhre, sondern auch von letzterer selbst absorbiert wird — und dessenungeachtet diese Wärme die bedeutende Metallmasse des Quecksilberthermometers, nach *Morgan*, bis

auf 2° in weniger als einer Minute zum Steigen brachte (a. a. O.). Da nun Licht und Wärme, durch die Vereinigung von ± E, im absolut leeren Raume hervorgebracht werden können, so muß ihre Erzeugung nur von den beiden Elektrizitäten*) abhängig, von allen andern Substanzen aber unabhängig sein. [131] Nicht immer können wir jedoch das Licht bis zu seinem Urquell, wie beim elektrischen Funken der Maschinen, verfolgen, und eben daher auch nicht immer die Elektrizitäten darin nachweisen, z. B. im Lichte der Gestirne.

§ 13.

Leicht ist es durch einen Versuch zu beweisen, daß sich Wärme bei Vereinigung der beiden Elektrizitäten vorzugsweise da erzeugt, wo diese Elektrizitäten die geringste Schwierigkeit, ihre Bewegung fortzusetzen, antreffen**). Man lasse den Schlag einer geladenen großen *Leydener* Flasche, oder noch besser einer elektrischen Batterie, durch einen Goldfaden, sowie ihn die Damen zum Brodieren brauchen, der Länge nach hinabgleiten, so wird das Gold als purpurfarbiger Staub in die Luft geschleudert werden, ohne daß eine Spur von Metall auf dem Seidenfaden, der damit umsponnen war, zurückbleibt, letzterer aber bleibt unversehrt. Hier entsteht Hitze vorzugsweise im Leiter, und zwar eine Hitze, die das Gold zum Verbrennen zwingt; aber das Licht ist geringer, als wenn derselbe Schlag durch die isolierende Atmosphäre abgeleitet worden wäre.

§ 14.

Der elektrische Funken ist in der Nacht auf große Entfernungen sichtbar. Würden wir nicht zum Urquell dieses Lichtes gelangen können, so würden wir nie bestimmt wissen, daß es durch die Vereinigung von + E und — E im solidierenden Raume entstanden ist. Was aber vermittelt das Sichtbarwerden des Funkens auf so große Entfernungen? — Ohne Zweifel die indifferente Elektrizität, d. h. die miteinander verbundenen

*) Ich lege stets die *Symmer*sche Ansicht zugrunde, ohne sie jedoch für erwiesener als die *Franklin*sche zu halten.

**) Vor nicht langer Zeit behauptete, wenn ich nicht irre, ein Physiker gerade das Entgegengesetzte. — Inwiefern aber seine Behauptung schon durch den einfachen Versuch mit dem Goldfaden widerlegt wird, mögen kompetente Kritiker entscheiden.

Elektrizitäten, welche wir unter dem Namen latente Wärme (oder auch Äther) längst schon kennen. Diese indifferente Elektrizität erfüllt überall den ganzen Weltraum gleich der Seele den Körper*); der Impuls, den der elektrische Funken, er möge nun physisch (d. h. an der Maschine) oder chemisch (d. h. zwischen den Elementarteilen der Körper oder in den Verbrennungsprozessen) erzeugt worden sein, darin hervorbringt, pflanzt sich nach allen Richtungen, vermöge einer zwischen den Elementen der indifferenten Elektrizität beginnenden Polarität, bis zum Auge fort, und jeder einzelne Strahl kann durch dasselbe Schema, das mir zur Erklärung der galvanischen Wasserzersetzung gedient [132] hat (Annales de Chim., Avril 1806)[25]), nämlich durch + — + — + — + — + — . . . . . bezeichnet werden. Ein Lichtstrahl ist demnach eine Linie, in welcher sich die Elemente der indifferenten Elektrizität polarisch untereinander ordnen. Da diese Polarität keineswegs mit einer meßbaren Trennung der beiden Elektrizitäten voneinander, sondern nur mit einer Disposition zur Trennung und wechselweisen Molekularvereinigung derselben verknüpft ist, so kann sie natürlicherweise nicht am Elektrometer, welches nur das gesonderte $\mp$ E anzuzeigen vermag, nachgewiesen werden, ebensowenig wie dies der Fall ist, wenn bei den Metallarborisationen die Elementarteile des Wassers eine ähnliche Polarität oder Disposition zur gegenseitigen Trennung annehmen (m. s. meinen Aufsatz in den Annales de Chimie 1807, Juillet).

Wohl aber kann bedeutende Wärme hervorgebracht werden, wenn die Strahlen (wie *Scheele* es für diejenigen Strahlen nachgewiesen hat, die vom chemischen Feuer [Verbrennung] herrühren), mittels metallener Hohlspiegel auf einen Punkt konzentriert werden, so daß sich das am Ende jedes einzelnen Strahles in Molekularbewegung gesetzte $\pm$ E in größter Menge in diesem Versammlungspunkte zu Wärme ausgleichen kann.

Wahrscheinlich hängt auch die Färbung der Strahlen von dieser größeren oder geringeren Polarität der Lichtelemente ab, und falls es sich bestätigen sollte, daß weiße oder farblose Körper, d. h. solche, die sich gegen die Farben des Lichtes möglichst indifferent verhalten, immer die größte chemische

*) Daß sie mit dem von einigen Physikern angenommenen Äther übereinkommt, habe ich schon im 14. Bande von *Schweiggers* Journal S. 163 gezeigt[26]).

Wirkung im Violett und immer die größte Erwärmung im Rot erfahren, so könnte man daraus urteilen, daß die violetten Strahlen mehr, die roten hingegen weniger polarisch sind; denn die ersteren würden sich leichter zersetzen und ihre eigenen Elemente (± E) den durch die chemische Veränderung entstehenden neuen Substanzen abtreten, die letztere aber würde ihre Elemente leichter zu Wärme sich wieder vereinigen oder ausgleichen lassen. Es ist auch leicht einzusehen, daß, wenn das Licht erst einmal einen gewissen Grad von linienförmiger Polarität zwischen seinen Elementarteilen angenommen und dadurch Strahlen von bestimmter Farbe hervorgebracht hat, dieser Grad der Polarität nicht verändert werden kann, wenn diese Strahlen durch ein zweites, drittes usw. . . . Prisma hindurchgehen; weil sie immer nur in einer solchen Richtung aus diesem zweiten, dritten usw. . . . Prisma hindurchgehen werden, in welcher sie innerhalb der Masse desselben lauter aliquote Teilganze für diejenige Ausdehnung finden, die ihre Elementarteile mittels des angenommenen bestimmten Grades der Polarität gerade haben. Nur die Lichtsauger scheinen das Vermögen zu besitzen, die Farbe der absorbierten Strahlen verändern zu können (m. s. meine Abhandlung in *Schweiggers* Journal, Bd. XIV)*)[26].

[**133**] Auf diese Weise sind alle Phänomene des Lichtes auf eine höhere allgemeine Grundursache, nämlich auf Elektrizität, zurückgebracht, und die chemischen Wirkungen des Lichtes sind denen der Polarelektrizität (Galvanismus) analog.

§ 15.

Einige Physiker, vor allen *Ritter* (*Gehlens* Journ., VI, S. 701 die Anmerk.), haben das prismatische Farbenbild in der Art mit der *Volta*schen Säule verglichen, daß sie die roten Strahlen für den oxydierenden + Pol, hingegen die violetten Strahlen für den desoxydierenden — Pol hielten. Ja, sie suchten noch außerhalb des Farbenbildes den Oxygen- und Hydrogenpol ihrer vermeintlichen *Volta*schen Farbensäule. *Ritter* führt u. a. als

*) Daß übrigens die roten prismatischen Strahlen sich nicht bloß negativ gegen Lichtsauger verhalten, sondern daß ein seines früher eingesogenen Lichtes, durch eine heiße Unterlage, beraubtes Stück *Canton*scher Phosphor, unmittelbar ins prismatische Rot gebracht, leuchtet, wenn man ihn in die Dunkelheit bringt, habe ich dort gezeigt a. a. O.

Beleg für seine Ansicht an, daß feuchtes halbgeschwärztes Hornsilber (also ein solches, dessen Farbe schon den dunkelblauen oder violetten Strahlen möglichst analog ist) im prismatischen Gelb und Orange wieder ausgebleicht werde (a. a. O. S. 686). Diese Tatsache stimmt mit meiner Ansicht vortrefflich, denn Orange ist im *Newton*schen Farbenzirkel dem Blau, und Gelb dem Violett entgegengesetzt. Dagegen hätte die Ausbleichung im Rot stattfinden müssen, wenn nämlich diese Strahlen immer die oxydierenden wären. *Ritter* setzt den Null- oder Indifferenzpunkt seiner vermeintlichen elektrischen Farbensäule im Bläulichgrün (a. a. O. S. 685); daß aber die leicht veränderbare rote Eisenoxydtinktur, ins Bläulichgrün des Prismas gebracht, gerade in dieser Farbe das Maximum derjenigen Wirkung erleidet, die man gewöhnlich die desoxydierende oder hydrogenierende zu nennen pflegt, und daß, dieser unzweifelhaften Tatsache gemäß, der vermeintliche Nullpunkt jener eingebildeten Farbensäule für diesen Fall ins Rot verrückt werden müßte, ergibt sich aus dem im § 8 beschriebenen Versuch.

Meine die Natur der Lichtstrahlen betreffenden Ideen, ferner meine Theorie der chemischen Wirksamkeit des natürlichen und farbigen Lichtes, die ich hier entwickelt habe, sind also von den eben erwähnten Ansichten *Ritter*s, welchen letzteren sich die *Wollaston*s und *Böckmann*s in der Hauptsache beigesellen, himmelweit verschieden und können überhaupt von einem unparteiischen Sachverständigen mit keiner der bisher bekannten Ansichten verwechselt werden*).

*) Ebensowenig kann ein unparteiischer Physiker mit Recht diejenige elektrochemische Ansicht, die ich über die Lichtentwicklung bei der Wasserstoffgasverbrennung im 63. Bande der Annales de Chimie (im Juli 1807) meines Wissens zuerst, und weit früher als *Berzelius*, aufgestellt habe, mit der diesen Gegenstand betreffenden Ansicht *Winterl*s verwechseln. *Winterl* sah allerdings die Wärme als das Resultat der Vereinigung der beiden Elektrizitäten an, und wer könnte so ungerecht sein wollen, ihm und *Ritter* das Verdienst abzusprechen, die ersten gewesen zu sein, die die Elektrizität als das Bedingende des Chemismus angesehen haben? — Diese denkenden Männer, besonders ersterer, sahen aber ungeheuer viel mehr, als sie jemals zu beweisen imstande waren. Für eine Klasse chemischer Phänomene, nämlich für die Metallarborisationen, habe ich am eben a. O. das Bedingende der Polarelektrizität auf eine solche Art erwiesen, daß kein Sachverständiger im mindesten mehr zweifeln kann. [134] Dort stellte ich auch zuerst (1807) die Ansicht auf, daß die Lichtentbindung bei der Verbrennung das Resultat der Vereinigung von + E und — E sei. Dies

[134] § 16.

Durch folgenden Versuch glaube ich auch noch geradezu beweisen zu können, daß im prismatischen Farbenbilde kein solcher elektrischer Gegensatz existiert, wie ihn sich *Ritter* u. a. dachten. Ich stellte nämlich in das Farbenbild, 12 Fuß weit vom Prisma, zwei isolierte Silberstifte hinein, so daß der eine vom Rot, der andere vom Violett gedeckt wurde. Nun befestigte ich ein empfindliches Froschpräparat an eine Glasröhre und berührte damit die Silberdrähte dergestalt, daß bald der Nerv mit dem violetten, der Muskel hingegen mit dem roten Draht in Berührung kam, bald auch wieder umgekehrt. Ich mochte aber den Versuch auch noch so oft und verschiedentlich abändern, so erhielt ich dennoch keine Konvulsionen. Nun aber ist ein solches Froschpräparat das allerempfindlichste Reagens für diejenige Polarelektrizität, die durch Trennung der beiden Elemente, der indifferenten Elektrizität (± E) und durch Absonderung derselben, mittels ponderabler Massen ihre

---

hat *Winterl* in Betreff des Lichtes nie behauptet, und ich bin durch eigenes Nachdenken darauf gekommen. Das Licht hielt *Winterl* (dessen Schriften ich damals 1807, in Paris Chemie studierend, ebensowenig wie die *Ritters* kannte) für ein geistiges, von den Elektrizitäten (seinen begeistenden Prinzipien) sehr verschiedenes Prinzip, das die Anziehung, die die Bestandteile des Wärmestoffes untereinander haben, und das Band, durch welches dieselben, nachdem sie zerfallen sind, an den Stoff geknüpft werden, aufheben soll. Eine kurze Darstellung siehe in *Kästners* Einleitung in d. n. Ch. S. 80. Überhaupt sind, meines Erachtens, die Ideen *Winterls* so wenig zusammenhängend, daß ich schwerlich jene einfache Ansicht aufgefunden haben würde, wenn ich seine Schriften früher gelesen und mich in seine Ideen hineinstudiert hätte. *Berzelius* hat übrigens bei Aufstellung seines elektrochemischen Systems nur das Verdienst, die von mir aufgestellte, die Wasserstoffgasverbrennung betreffende Grundidee (in den Annales de Chimie a. a. O.) verallgemeinert zu haben. Gern gestehe ich, daß meine geringen Kenntnisse nicht hingereicht hätten, ein elektrochemisches System mit der gelehrten Umsicht und mit dem Scharfsinne zu entwerfen, wie dies dem achtungswürdigen Erforscher der Verbindungsverhältnisse wirklich gelungen ist. Daß ich aber nicht schon 1807 wenigstens eine Skizze eines elektrochemischen Systems zu entwerfen versucht habe, rührt bloß daher, daß ich immer hoffte, in allen chemischen Phänomenen die Wirksamkeit der Polarelektrizität ebenso überzeugend nachweisen zu können, als es von mir in betreff der Metallniederschläge geschehen ist.

Dies ist aber bis jetzt weder mir, noch einem andern gelungen.

Wirkung bei der Wiedervereinigung zu äußern fähig ist; zwei heterogene Metalle, gehörig miteinander und mit dem Froschpräparat verbunden, bringen in letzterem die heftigsten Konvulsionen hervor, während sie auf das Hornsilber eine kaum merkliche, höchst langsame Wirkung äußern. Wäre nun, zufolge *Ritter*s und anderer Ansicht, das prismatische Rot der Oxygenpol, hingegen das Violett der Hydrogenpol der Farbensäule, so hätten wenigstens, nach so mannigfaltiger Abänderung dieses Versuches (auch mit nur einem Draht), die Konvulsionen um so weniger ausbleiben dürfen, da *Ritter* sogar behauptet hat, dieser Hydrogenpol der Säule sei imstande, das Kalium aus dem ätzenden Kali zu reduzieren (m. s. *Gehlen*s Journ. f. d. Ch., Ph. u. M., Bd. V, S. 317) — !!!

[**135**] Nach meiner Ansicht könnte man jeden einzelnen Strahl mit einer linienförmigen *Volta*schen Säule, ohne Einschaltung eines Leiters der zweiten Klasse, vergleichen, nur nicht das prismatische Farbenbild mit der *Volta*schen Säule. Übrigens ist leicht einzusehen, daß eine solche linienförmige Säule, wie ich mir den Strahl denke, weder Elektrometerbewegung, noch Muskelkontraktion hervorzubringen vermag; weil in ihr die beiden Elektrizitäten nicht vermöge ponderabler Substanzen abgesondert erscheinen, sondern nur unter sich eine momentane Disposition zur Absonderung haben. Ebensowenig würde diese linienförmige Säule (der Strahl) chemische Veränderungen hervorzubringen fähig sein, wenn nicht die imponderablen Elemente jedes einzelnen Plattenpaares ($\pm$ E)*) die wunderbare Eigenschaft besäßen, sich mit den ponderablen elektropositiven und elektronegativen Bestandteilen der durchs Licht veränderbaren Substanzen selbst chemisch zu verbinden und von denselben chemisch angezogen zu werden, welcher Umstand jene Disposition zur Trennung der Elemente bis zur wahren Trennung steigert und zu neuen Verbindungen Veranlassung gibt. Zu dieser Hauptursache der chemischen Wirkung der Strahlen gesellt sich dann auch noch in den meisten Fällen der die Wirkung begünstigende Umstand, daß das Licht in den ihm ausgesetzten Körpern Wasser vorfindet, welches die Stelle des (der linienförmigen Säule fehlenden) Leiters der zweiten Klasse zu vertreten scheint und somit die Wirkung erhöht.

*) Sit venia verbo.

Wirkung des Sonnenlichtes auf die blutrote anthrazothionsaure*) Eisenoxydtinktur, nebst Anwendung derselben auf die Photometrie.

§ 17.

Bereitung.

[136] Diese Tinktur läßt sich am besten dadurch bereiten, daß man zu einer Lösung des schwefelsauren Eisenoxydes in Alkohol eine Lösung des anthrazothionsauren Kali in Alkohol hinzugießt und kleine Anteile der dadurch gebildeten blutroten Flüssigkeit nach dem Abstehen prüft, ob sie durch ferneres Hinzutröpfeln des Kalianthrazothionats dunkler an Farbe wird, indem sich nach und nach ein Niederschlag bildet (von schwefelsaurem Kali, welches in Alkohol unauflöslich ist), oder ob sie dadurch heller wird, ohne einen Niederschlag zu bilden. Im ersteren Falle muß man der Flüssigkeit noch Kalianthrazothionat, im letzteren das Eisenoxydsulfat hinzufügen, und auf diese Art das beste Verhältnis empirisch auszumitteln suchen. Nachdem das schwefelsaure Kali sich nach und nach abgesetzt hat, wird die dunkelblutrot gefärbte Flüssigkeit abgegossen, und in einer wohlverstopften Flasche kann sie an einem dunkeln Orte lange unverändert aufbewahrt werden.

Das anthrazothionsaure Kali erhält man am leichtesten, wenn man drei Teile Berlinerblau mit einem Teil Schwefelkali zusammenreibt, einen Tiegel damit fast anfüllt, auf die Masse einen hineinpassenden Deckel von Ton oder Marmor aufsetzt,

---

*) Bekanntlich hat *Porrett* die Anthrazothionsäure, die er Schwefelchyaziksäure nannte, entdeckt (m. s. *Schweiggers* Journal, Bd. XVII, S. 258). Ich habe sie Anthrazothionsäure genannt, obgleich es richtiger wäre, sie Anthrakazothionsäure zu nennen. Das griechische K wird aber so oft im Deutschen wie ein Z ausgesprochen (z. B. in den Worten Anthrazith, Cylinder, Cyane, Cycloide usw.), daß ich keinen Anstand nehmen zu dürfen glaubte, das kürzere und wohlklingendere Wort beizubehalten. Meine Abhandlung, diese Säure, deren Bereitungsmethode und Analyse betreffend, befindet sich in *Schweiggers* Journal, Bd. XX, S. 225[28]. — Früher als *Porrett* scheinen *Winterl* (dessen Kunst, Blutlauge usw. zu bereiten, § 2), *Rink* (n. allg. Journ. d. Ch., I, 407) und *Bucholz* (dessen Ausgabe *v. Grens* Grundr. d. Chem., I, 504) diese Säure in Verbindung mit andern Körpern dargestellt zu haben, ohne sie ihrer Natur und ihren Bestandteilen nach gekannt zu haben.

den Tiegel eine halbe Stunde im Feuer rotglühen läßt und nach dem Erkalten die Masse mit Alkohol oder Weingeist auslaugt. Während des Glühens entbinden sich viel Ammoniumdämpfe. Man muß den Tiegel nach beendigter Operation behutsam öffnen, weil sich die Masse gewöhnlich pyrophorisch entzündet. Sollte aber auch diese Entzündung eintreten, so gieße man nur sogleich eine hinreichende Menge Alkohol auf die ganze Masse, wodurch sie gelöscht und das anthrazothionsaure Kali gelöst wird. Hierauf filtriere man die Flüssigkeit und lasse sie in gelinder Wärme verdampfen, so schießt das Salz in schönen prismatischen Kristallspießen an. Es ist ihm gewöhnlich etwas rotes anthrazothionsaures Eisenoxyd beigemengt, welches man, durch behutsames Zutröpfeln von Kalilösung, in anthrazothionsaures Kali umändern kann.

§ 18.

Entfärbung.

Die herrliche blutrote Farbe der anthrazothionsauren Eisenoxydtinktur läßt sich durch alle diejenigen Substanzen in die vollkommenste Wasserhelle umändern, die fähig sind, dem Oxyd den Sauerstoff zu entziehen, wodurch das Salz in anthrazothionsaures Eisenoxydul verwandelt wird. Das letztere Salz ist stets farblos. Man darf die Tinktur nur mit ein wenig Wasser vermengt über blanke Eisenfeile etwa 15—20 Stunden stehen lassen, so verschwindet die Farbe allmählich, und sie wird klar wie Wasser. Eine möglichst wasserfreie Tinktur wird durch Eisenfeile entweder gar nicht oder doch nur höchst langsam entfärbt. Also wird auch in diesem Falle die chemische Wirkung durch die Gegenwart des Wassers bedingt. Die entfärbte Flüssigkeit, in einer offenen Flasche mit engem Halse mehrere Tage im Schatten stehen gelassen, zeigt, wenigstens solange sie nicht durch Verdampfung viel verloren hat, keine Farbenveränderung; höchstens nimmt sie eine sehr schwache Spur einer rötlichen Nuance an. [**137**] Wenn aber ein beträchtlicher Teil der Flüssigkeit verdampft ist, so wird das am Rande zurückbleibende Salz wieder rot, indem es den Sauerstoff aus der Atmosphäre entzieht, und wenn alle Flüssigkeit verdampft ist, so bleibt endlich nur das rote Salz zurück.

Fügt man der wasserhellen Flüssigkeit einige Tropfen flüssige Chlorin bei, so wird die schöne Blutfarbe auf der Stelle

wiederhergestellt. Ein Übermaß von Chlorin zerstört die Farbe ganz, indem es die Säure des Salzes zersetzt.

§ 19.

Entfärbung der blauen Jodinstärke.

Schon oben (§ 8) erwähnte ich der merkwürdigen Entfärbung, die die blutrote Tinktur im Sonnenlichte erleidet. Das Oxyd wird dadurch ebenso wie mittels desoxydierender Substanzen in Oxydul umgewandelt, und die Säure oder der Alkohol wird oxydiert. Dieser Fall gehört also zu dem im § 5 entwickelten Klassengesetz Nr. II. Die blaue Jodinstärkelösung wird auch nicht nur durchs Licht (wie ich schon im § 8 erwähnte), sondern auch durch Stehen über Eisenfeile und durch Berührung mit vielen andern desoxydierenden Substanzen (sogar durch eine hinreichende Menge Alkohol) nach und nach vollkommen entfärbt. Wenn die Jodin ein einfacher Körper ist, so muß hier eine Hydrogenation der Jodin stattfinden, indem entweder das Wasser zersetzt wird, oder der Wasserstoff der der Stärke sich mit der Jodin zu Hydriodinsäure, und diese mit der veränderten (dehydrogenierten) Stärke zu hydriodinsaurem Amylon verbindet. Daß die entfärbte Jodinsäurelösung Hydriodinsäure enthält, davon kann man sich durch Silbersalpetersäurelösung überzeugen. Es entsteht damit ein weißer Niederschlag, der sich nicht merklich im kaustischen Ammoniak löst. Fügt man aber behutsam einige Tropfen flüssige Chlorin zur entfärbten Flüssigkeit, so wird die Hydriodinsäure zersetzt, und die blaue Farbe stellt sich augenblicklich wieder ein. Hieraus schließe ich, daß es keine weiße Jodinstärkeverbindung gibt, wie dies von *Colin* und *Gaultier* (*Schweigger*s Journ. Bd. XIII. S. 453) behauptet worden ist. Übrigens scheinen diese Chemiker und andere, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, die wesentlichste Bedingung übersehen zu haben, die zur Hervorbringung der blauen Farbe erforderlich ist. Es ist nämlich hierzu die Gegenwart des Wassers durchaus nötig; denn trockene Jodin, mit trockener Stärke gerieben, wird nicht eher blau, als bis Wasser, sei es durch hygroskopische Anziehung oder durch unmittelbares Zugießen, zu der an sich bräunlich aussehenden Masse hinzukommt. Gießt man einen Tropfen des braun aussehenden Jodinalkohols auf trockene Stärke, so erscheint ein brauner oder braungelber Fleck, der

aber augenblicklich schön blau wird, sowie man einen Tropfen Wasser hinzufügt. Die blaue Verbindung scheint demnach ein Jodinstärkehydrat zu sein. Ihre Entfärbung im Licht kann, wie gesagt, der Hydrogenation der Jodin zugeschrieben werden. Es scheint demnach ein drittes Klassengesetz der chemischen Wirkungen des Lichtes folgendes zu sein.

[**138**] III. Auf Verbindungen, deren Bestandteile zu einer Hydrogenation und Dehydrogenation inklinieren, wirkt das Licht in der Art, daß es den elektronegativen Bestandteil (im angeführten Fall die Jodin) hydrogeniert und den elektropositiven oder auch indifferenten Bestandteil dehydrogeniert; indem es zugleich seine imponderablen Elemente ($\pm$ E) den dadurch entstehenden neuen Verbindungen (nämlich der Hydriodinsäure und der veränderten Stärke im angeführten Beispiel) chemisch abtritt.

Beiläufig will ich hier noch anführen, daß die wasserhelle hydriodinsaure Stärkelösung in einer zur Hälfte mit Luft gefüllten Flasche nach mehreren Tagen einen rostfarbigen, schleimigen Präzipitat absetzte, welcher, mit der darüber befindlichen Flüssigkeit dem Licht ausgesetzt, nach einer Woche dunkelindigofarbig und nach längerer Zeit fast schwarz wurde. Dieser Niederschlag möchte wohl jodinhaltige hydriodinsaure Stärke gewesen sein, und das Schwarzwerden am Licht in der mit Luft und Wasser gefüllten Flasche deutet auf eine Oxydation des Wasserstoffs der Hydriodinsäure, wodurch allmählich konkrete indigofarbige Jodinstärke wieder hergestellt wird. Überhaupt hat die Farbe der Jodinstärkelösung gewöhnlich einen Stich ins Violette oder Purpurfarbige, und deshalb bringt auch der gelbgrüne prismatische Strahl das Maximum der chemischen Wirkung darauf hervor (m. s. § 8).

§ 20.

Wirkung des Lichtes.

Durch Analogie wurde ich auf die Vermutung gebracht, daß sich die Farbe der blauen Jodinstärkelösung, sowie auch der roten Eisentinktur, im Sonnenlicht ausbleichen lassen würde. Der erste mit der roten Tinktur angestellte Versuch schien aber dieser Vermutung ungünstig zu sein, denn ich hatte eine mit der konzentrierten dunkelroten Tinktur angefüllte und

verstopfte Flasche acht Tage lang dem Sonnenschein ausgesetzt, ohne eine Veränderung wahrnehmen zu können. Am neunten Tage erkannte ich jedoch ein deutliches Hellerwerden, welches nun von Tag zu Tag zunahm, so, daß die Flüssigkeit am zwanzigsten Tage nur noch eine Rosenfarbe hatte und am einundzwanzigsten Tage endlich vollkommen wasserhell erschien. Unterdessen hatte ich auch schon beobachtet, daß eine sehr verdünnte, hellrot aussehende Tinktur, besonders wenn sie sich in engen Gläsern oder Glasröhren befindet, in einigen Minuten vom heiteren natürlichen Sonnenlicht ausgebleicht werden kann. Während der 21 Tage war meistens trübes Wetter gewesen; es war daher zu erwarten, daß bei heitererem Wetter dieselbe Flüssigkeit in derselben Flasche schneller ausgebleicht werden würde. Nachdem ich also die Flasche geleert hatte, füllte ich sie wieder mit einem zurückbehaltenen, an einem finstern Orte aufbewahrten Rest der angewandten dunkelroten Tinktur, verstopfte sie und stellte sie an den nämlichen Ort, an welchem sie sich zuerst befunden hatte, und wo sie täglich 10 Stunden lang von den Sonnenstrahlen getroffen wurde. [**139**] Diesmal, bei günstigerer Witterung, fand ich die Tinktur schon nach 15 Tagen vollkommen wasserhell. Hieraus ergibt es sich: daß man die mittleren Lichtintensitäten zu einer und der andern Zeit miteinander vergleichen kann; sie verhalten sich nämlich umgekehrt wie die Zeiten, die zur Entfärbung erforderlich gewesen sind. Im angeführten Beispiel also wie 15 : 21, d. h. wenn während der 21 trüben Tage die mittlere Lichtintensität = 15 angenommen wird, so ist in den 15 heiteren Tagen die mittlere Lichtintensität = 21 gewesen.

§ 21.

Die Farbenintensität der blutroten Tinktur läßt viele Vergleichungsgrade der Lichteinwirkung beobachten, und deshalb scheint sie sich vorzüglich zu einem chemischen Photometer zu schicken. Sie gewährt auch den Vorteil, daß die schon ausgebleichte Flüssigkeit aufs neue angewandt werden kann, wenn man sie bei freiem Zutritt der Atmosphäre allmählich verdampfen läßt und den Rückstand wieder in Alkohol löst (m. s. § 18). Die beste Vorrichtung, um die Flüssigkeit als Photometer zu benutzen, möchte wohl darin bestehen, daß man sich mehrere Fläschchen von verschiedenem Kaliber, die die Form der mit kurzen Röhren versehenen Thermometerkugeln

haben könnten, verfertigen lasse, und davon einige als Beobachtungs-, andere als Vergleichungsinstrumente anwende. Letztere müßten mit der Tinktur von verschiedenem Grade der Verdünnung, erstere hingegen stets mit einer und derselben unveränderten Tinktur angefüllt sein. Die Vergleichungsinstrumente müssen nie dem Sonnenlichte direkt ausgesetzt und, wenn man sie nicht braucht, in einem dunkeln Kästchen aufbewahrt werden. Es ist leicht einzusehen, daß, wenn man nur ganz gleiche Beobachtungs- und ganz gleiche Vergleichungsinstrumente anwendet, man die Lichtintensitäten an verschiedenen Orten der Erde sehr gut wird vergleichen können, welches zu interessanten Beobachtungen für die Zukunft reichen Stoff darbietet. Die Fläschchen müssen übrigens genau verschlossen und die darin befindliche Flüssigkeit gegen den Zutritt der Atmosphäre geschützt sein. — Wo es auf Genauigkeit eben nicht ankommt, da möchte wohl ein an der Schmelzlampe aus Glas verfertigtes Instrument, wie Fig. 4 anzeigt, zweckmäßig sein. Nimmt man die beiden Glasstöpsel *a* und *b* hinaus, so wird sich das Instrument leicht mit der roten Flüssigkeit anfüllen lassen. Man stecke nun den Stöpsel *a* ein, tauche das Ganze eine Weile in siedendes Wasser, und wenn die Flüssigkeit sich gehörig ausgedehnt und das Niveau nahe bei *b* erreicht hat, setze man auch den eingeriebenen Stöpsel bei *b* auf. Wird nun das Instrument dem Sonnenlichte ausgestellt, so wird die Kugel Nr. 1 zuerst, dann Nr. 2, dann Nr. 3 und so fort, allmählich wasserhell erscheinen und die verschwundenen Lichtmengen werden sich verhalten wie der Inhalt der gefärbten Kugeln oder wie die Würfel der Diameter derselben. Da das Instrument so

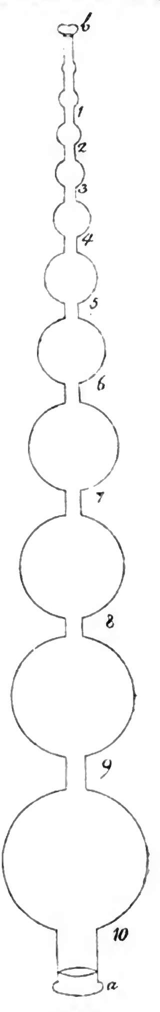


Fig. 4.

eingerichtet werden kann, daß alle Stunden oder auch alle zwei Stunden immer die nächstfolgende Kugel, wenn nämlich die Sonne es unverändert heiter bescheint, entfärbt wird, so kann es nicht nur als Photometer[22]), sondern auch an heiteren Tagen, wenigstens mit eben dem Nutzen, als chemische Sonnenuhr angewandt werden, wie die Blumen in *Linnés* Blumenuhr.

[**140**] Dies chemische Photometer ist freilich ungleich weniger empfindlich als das von *Leslie* vorgeschlagene physische. Das meinige hat aber den Vorzug, daß es ausschließlich nur die spezifische Wirkung des Lichtes, das *Leslie*sche hingegen nicht diese, sondern ausschließlich nur eine Nebenwirkung desselben, nämlich die durch das Licht in den Körpern erregte Wärme, anzuzeigen vermag.

§ 22.

Auch sogar gegen die Lichtentwicklung einer hellen Flamme ist die verdünnte rote Eisentinktur empfindlich. Ein damit gefülltes wohlverstopftes Fläschchen näherte ich der Flamme einer mit ihrem Glaszylinder versehenen *Argand*schen Lampe bis auf 1 Zoll. Die angewandte Flüssigkeit hatte die Farbe des roten Champagner (œil de perdrix). Innerhalb 30 Minuten war die Farbe dergestalt ausgebleicht, daß nur noch eine Spur von Gelb wahrzunehmen war. Die Flasche war während dieser Zeit nur ein wenig warm geworden, so daß sie sich überall mit den Händen anfühlen ließ. Ich füllte sie nun aufs neue mit einem zurückbehaltenen Rest derselben Tinktur und stellte sie an einem wenig heiteren Tage in den ziemlich matten Sonnenschein, in welchem sie erst nach 75 Minuten denselben Grad der Ausbleichung erlitt. Wollte man nun die mittleren Lichtintensitäten (oder die mittleren Lichtmengen in einer gegebenen Zeit), die auf die Flüssigkeit einwirkten, miteinander vergleichen, so würde die der *Argand*schen Lampe durch 75, und die des matten Sonnenscheins durch 30 auszudrücken sein. Wollte man aber die Lichtintensitäten der leuchtenden Körper selbst, an ihrer Oberfläche, miteinander vergleichen, so müßte man im angeführten Beispiele vorerst die Entfernung der Erde von der Sonne in Zollen ausdrücken. Es sei diese Zahl, die ich ihrer vielen Ziffern wegen nicht herschreiben mag, $= a$, und die Entfernung der Flüssigkeit von der Flamme $= 1$; so wird die Lichtintensität der Sonne an ihrer Oberfläche sich zu

der der Flamme der *Argand*schen Lampe an ihrer Oberfläche verhalten, wie $a^2 \times 30 : 1^2 \times 75$, oder wie $a^2 \times 30 : 1 \times 75$. Bei dieser Rechnung ist derjenige Verlust nicht berücksichtigt worden, den die Sonnenstrahlen, besonders an trüben Tagen, durch Dünste und durch die Luft erleiden. An recht heiteren Tagen wurde eine sehr verdünnte hellrote Eisentinktur, in demselben Fläschchen, schon innerhalb 30 Minuten im Sonnenschein ebensosehr entfärbt, als es an trüben Tagen kaum in der doppelten Zeit erfolgte.

§ 23.

Konzentriertes Licht.

[**141**] Man kann durch Konzentration des natürlichen Sonnenlichtes, mittels eines Hohlspiegels, die Farbe der blutroten Eisentinktur, und die der saphirblauen Jodinstärkelösung so schnell ins vollkommenste Wasserhell umwandeln, daß es das Ansehen eines die Augen ergötzenden chemischen Wunders erhält. Füllt man zwei enge zylindrische Kristallfläschchen, das eine mit der gesättigten blutroten, das andere mit der gesättigten saphirblauen Flüssigkeit an, und läßt man nun das Sonnenlicht durch einen Hohlspiegel konzentriert mitten in diese Flüssigkeiten hineinfallen, so werden sie in einigen Minuten, je nachdem der Grad der Färbung ist, schneller oder langsamer, immer aber augenscheinlich, an der beschienenen Stelle völlig ausgebleicht. Oft traut man seinen Augen kaum, wenn man sieht, wie das herrlichste Blau, das herrlichste Rot, in einigen Augenblicken, durch die schönsten Zwischennuancen, allmählich ins vollkommenste Wasserhell übergeht. Diese Erscheinungen sind in der Tat ein treffendes Bild der Vergänglichkeit durch das Licht!

Man könnte vielleicht glauben, daß diese Ausbleichung keine spezifische Wirkung des Lichtes, sondern Wirkung der durch das Licht erregten Wärme ist. Allein die gesättigt rote Eisentinktur wird selbst in der Siedehitze (wie ich weiter unten zeigen werde) nicht merklich verändert, und in meinen Versuchen mit dem Hohlspiegel wurden die Flüssigkeiten nicht über 40° bis 50° R erwärmt. Die blaue Jodinstärkelösung in einer starken wohl verstopften Flasche verschlossen, und diese dann eine Weile in siedendes Wasser getaucht, wird freilich auch wasserhell; läßt man aber die Flasche erkalten, ohne sie

zu öffnen, so wird die Flüssigkeit wieder blau, und dies kann man so oft wiederholen, als alle Jodin noch nicht völlig in Hydriodinsäure (mittels des Wasserstoffes der Stärke oder des Wassers usw.) umgewandelt worden ist. Diese Ausbleichung in der Hitze rührt wahrscheinlich daher, daß 1. ein Anteil der Jodin in Hydriodinsäure umgeändert wird, und 2. ein anderer Anteil sich von der Stärke, wegen der großen Flüchtigkeit dieser Substanz, trennt, dabei aber doch im Wasser gelöst bleibt und beim Erkalten sich aufs neue mit der Stärke verbindet. Man kann sich aber leicht überzeugen, daß auch die Ausbleichung der blauen Jodinstärkelösung im Licht von einer spezifischen Wirkung desselben (und nicht von der dadurch erregten Wärme allein) herrührt; denn wenn man zwei gleiche Glasröhren mit der blauen Flüssigkeit anfüllt, nun die eine mit schwarzem Papier bewickelt in die Sonne stellt, die andere aber unbekleidet daneben, so wird letztere in kurzer Zeit wasserhell erscheinen, während die erstere unverändert bleibt. Wenn also konzentriertes Licht auf die Jodinstärkelösung fällt und dafür gesorgt wird, daß sich die Flüssigkeit nicht zu sehr erhitzt, so kann die in dem Sammelplatz der Strahlen erregte Wärme zwar einen kleinen Anteil an der Entfärbung haben (bei der roten Tinktur hat sie nicht einmal diesen kleinen Anteil), die größte Wirkung aber ist die spezifische des Lichtes (m. s. auch § 8).

§ 24.

[**142**] Ein zylindrisches Kristallfläschchen füllte ich mit der in so weit durch Alkohol verdünnten roten Eisentinktur an, daß sie die Farbe des roten Johannistraubensaftes hatte, auch wohl noch etwas gesättigter rot erschien. Nun verstopfte ich das Fläschchen und ließ, mittels eines gläsernen Hohlspiegels, das heitere Sonnenlicht konzentriert darauf fallen, doch so, daß die Flüssigkeit noch lange nicht ins Sieden geraten konnte. Der reflektierte Lichtkegel bildete auf einer Stelle der Flüssigkeit einen kreisrunden Fleck, dessen Diameter etwas kleiner war als der der Basis des zylindrischen Gläschens. Letzterer betrug $^1/_2$ Zoll 2 Linien, und der Diameter des Lichtkreises maß $^1/_2$ Zoll. In vier Minuten ging die Farbe der Flüssigkeit aus dem Blutrot durch alle Nuancen des Scharlach- und Rosenrots ins reinste Wasserhell über. Den wasserhellen Kreis sah ich einige Sekunden innerhalb des herrlichsten Rot der übrigen Flüssigkeit

mitten in derselben bestehen*). Nach und nach senkten sich lichte Wolken von Scharlach aus dem oberen unverändert roten Teil in den wasserhellen hinab, und allmählich glich sich das Ganze zu einem einzigen prächtigen Hellrot aus. Der Diameter der Kreisfläche des Hohlspiegels betrug 9 Zoll. Sämtliche Lichtstrahlen, die auf diese Kreisfläche fielen, wurden also auf eine Kreisfläche zusammengebracht, die nur $^1/_2$ Zoll im Diameter hatte. Folglich mußte die Menge der Lichtstrahlen, die sich auf diese letztere Kreisfläche versammelt hatten, zu der auf der ersteren fallenden Menge verhalten, wie $9^2 : 0{,}5^2 = 81 : 0{,}25$. Ich war nun neugierig zu wissen, ob an demselben heiteren Tage eine neue Portion derselben Flüssigkeit, mit der ich dieselbe Flasche zum zweiten Male ganz anfüllte, innerhalb $\frac{81}{0{,}25} \times 4 = 1296$ Minuten, oder innerhalb 21 Stunden 36 Minuten vom natürlichen Sonnenlichte (ohne Hilfe des Hohlspiegels) ausgebleicht werden könnte. Es hielt schwer, den Versuch mit Genauigkeit anzustellen, weil es in unserem Klima (Kurlands) wenige Tage im Jahre gibt, die vollkommen heiter sind, und selbst an sehr heiteren Tagen doch noch, nur gar zu oft und abwechselnd, Wolken und Dünste die Sonnenscheibe verdunkeln. Ich mußte deshalb den angefangenen Versuch bis auf einige Tage später aufschieben, fand aber nachher, daß bei hellem Sonnenschein 21 Stunden Bestrahlung hinreichten, die in der wohlverstopften Flasche befindliche Tinktur zu entfärben. Nach jedesmaliger Bestrahlung wurde die Flasche, wenn z. B. Trübung der Luft sich ereignete, in einem (dunkeln) Kästchen verschlossen und dann wieder bei heiterem Wetter dem Sonnenscheine bloßgestellt. Öfters trat die Entfärbung noch schneller ein, besonders schien das der Fall zu sein, wenn ich nur in den Morgenstunden, von 6 bis 11 Uhr, das heitere Sonnenlicht wirken ließ. [**143**] Diese Abweichungen deuten auf eine häufige Veränderung der natürlichen Lichtintensitäten, die wir, wenn sie nicht sehr auffallend sind, gewöhnlich gar nicht

---

*) Würde man breite Flaschen anwenden, diese mit Pappe, in welcher man Figuren, Häuser, Bäume usw. ausgeschnitten hätte, bekleben und dann ein starkes Licht darauf fallen lassen, so könnten diese Figuren in der roten Flüssigkeit eine Weile wasserhell erscheinen und würden eine künstliche Fata Morgana vorstellen, bei welcher die Gegenstände selbst hell, das sie umgebende Mittel aber farbig aussehen würde.

wahrnehmen. Zugleich ergibt es sich aus allen diesen Beobachtungen: 1. daß sich die Lichtintensitäten vergleichend messen lassen: a) durch den Entfärbungsgrad der roten Tinktur in gleichen Zeiträumen; b) durch die Zeiträume, die zur Entfärbung derselben bis auf einen bestimmten Grad erforderlich sind; und 2. daß sich die beobachteten Lichtintensitäten untereinander umgekehrt, wie diese Zeiträume, verhalten.

Merkwürdiger Gegensatz der chemischen Wirkungen des Sonnenlichtes.

§ 25.

Da ich anfänglich glaubte, daß die im Lichte wasserhell gewordene Tinktur in der Dunkelheit der Nacht ihre schöne rote Farbe wieder erhalten würde, wenn man ihr den Zutritt der Atmosphäre nicht verweigerte, so füllte ich ein enges zylindrisches Kristallfläschchen mit der roten anthrazothionsauren Eisentinktur fast an, verstopfte die Mündung mit einem Kork und steckte eine Stecknadel zwischen letzteren und das Glas, damit der Luftzutritt im geringen Grade frei bliebe. Nun band ich das Glas vor einem gegen Mittag gelegenen Fenster an einen Nagel und beobachtete es täglich zwei Monate (Mai, Juni) lang. Ich übergehe die einzelnen Beobachtungen und setze nur die Hauptresultate her: An recht heiteren aufeinanderfolgenden Tagen fand ich die Flüssigkeit immer gegen 10 Uhr morgens vollkommen wasserhell, aber zu meinem größten Erstaunen wurde sie, nachdem sie um 10 Uhr farblos erschienen war, gegen die Mittagszeit immer wieder stark gerötet. Von 3 Uhr nachmittags nahm die Farbe wieder ab, und wenn die Sonne heiter genug geschienen hatte, so daß die Flüssigkeit vor Eintritt der Nacht aufs neue wasserhell wurde, blieb sie in diesem Zustande bis zum nächsten Morgen vor Sonnenaufgang oder hatte sich wenigstens nicht merklich verändert. Sie wurde alsdann gewöhnlich erst den folgenden Mittag, wenn die Sonne heiter schien, gerötet. War aber, nach erfolgter Rötung um die Mittagszeit, der darauf folgende Nachmittag trübe, so blieb die Flüssigkeit deutlich rot bis zum nächsten Morgen und fing an, sich zu entfärben, nachdem sie eine oder ein paar Stunden

von der Morgensonne beschienen worden war. Zwischen 9 und 11 Uhr wurde sie dann wieder wasserhell und zwischen 11 und 12 Uhr wieder um so stärker rot, je heiterer die Sonne um diese Zeit schien. — Dies ist das Hauptresultat, das ich nach mehreren aufeinander folgenden Tagen erhielt.

Obgleich es nun zwar ganz richtig ist, daß um 10 Uhr morgens, wenigstens an heiteren Sommertagen, die Lichtintensität ihr Maximum erreicht, weil später, gegen Mittag, die größere Wärme ein stärkeres Ansammeln der von der Erde aufsteigenden Dünste verursacht (die sich in höheren und kühleren Regionen nebelförmig niederschlagen), so wäre es dennoch absurd gewesen, der Tinktur gleichsam zu Gefallen, anzunehmen, daß am hellen Mittage die Lichtintensität geringer als in der Nacht sei. Vielmehr schloß ich hieraus, [**144**] 1. daß, wenn die Luft freien Zutritt (mehr oder weniger) zu der anthrazothionsauren Eisenoxydtinktur hat, letztere als photometrische Substanz nicht dienen kann, indem sie alsdann zu Irrtümern Veranlassung geben würde; 2. daß hingegen das ungefärbte Licht allezeit im Verhältnis seiner Intensität entfärbend auf die Tinktur einwirkt, wenn dieselbe gegen jeden anderweitigen Einfluß hinreichend gesichert ist, und daß sie folglich, im letzteren Falle, als Photometer zu benutzen ist.

Ich wende mich nun zur Untersuchung des soeben erwähnten merkwürdigen Phänomens und will das Problem zu lösen suchen.

§ 26.

Warum wird die rote anthrazothionsaure Eisenoxydtinktur, wenn sie während mehreren aufeinander folgenden heiteren Frühlings- oder Sommertagen dem freien Sonnenschein ausgesetzt ist, und die freie Luft einigermaßen freien Zutritt hat, regelmäßig in den Morgen- und Abendstunden entfärbt und dagegen um die Mittagszeit wiederum stark gerötet?

So lange, als sich die rote Tinktur in einer völlig angefüllten und genau verstopften Flasche befindet, wirkt das Licht allemal desoxydierend auf das Eisenoxyd und oxydierend auf den Alkohol, oder vielmehr auf die Anthrazothionsäure. Diese

Flüssigkeit gehört demnach in die Kategorie des Klassengesetzes Nr. II. § 5. Daß die Säure, und nicht der Alkohol allein, die Oxydation erleidet, wird dadurch wahrscheinlich, weil es wenigstens zuverlässig dann stattfindet, wenn die atmosphärische Luft freien Zutritt zur Flüssigkeit hat. Befindet sie sich in einer offenen Flasche, und läßt man, mittels eines Hohlspiegels, das Sonnenlicht konzentriert, von der Seite, darauf fallen, so wird die Flüssigkeit nicht nur entfärbt, sondern auch stark getrübt, indem sich ein grauweißer Präzipitat bildet, der aus Eisenoxydul mit Schwefel gemengt zu bestehen scheint. Auch fand ich die Anthrazothionsäure völlig zersetzt, nachdem die mit der atmosphärischen Luft einigermaßen in Berührung gestandene Tinktur zwei Monate lang dem natürlichen Sonnenschein ausgesetzt gewesen war. Diese Flüssigkeit befand sich in einer zwar verstopften, aber zur Hälfte mit Luft gefüllten nicht hohen Flasche. Als sie nach zwei Monaten gar keine Veränderung ihrer Farbe, weder im Mittagssonnenschein, noch auch zu einer andern Tageszeit, merken ließ, steckte ich eine Stecknadel durch den Kork, in der Absicht, die Luft ein wenig innerhalb der Flasche zu erneuern. Die Nadel wurde in ein paar Tagen innerhalb der Luft der Flasche schwarz, wie von Schwefelwasserstoffgas, und als ich die Flüssigkeit untersuchte, fand ich, daß sie weder salzsaure Eisenoxydlösung, noch auch schwefelsaure Kupferlösung, die mit grünem Eisenvitriol versetzt war, im mindesten veränderte, folglich keine Spur mehr von Anthrazothionsäure enthielt. Dagegen roch die Flüssigkeit stark nach Essig, und mit Natron versetzt, erhielt ich daraus essigsaures Natron, das, mit Vitriolöl behandelt, unverkennbare Dämpfe von Essigsäure ausstieß. Auf den Boden der Flasche hatte sich Eisenoxyd, in Form eines gelben Niederschlages, abgesetzt, der, mit ätzender Kalilauge behandelt, rot wurde. [**145**] Dieser Präzipitat schien aber keinen Schwefel zu enthalten, der schon als Schwefelwasserstoffgas entwichen war. Die essigsaure Flüssigkeit enthielt auch noch Ammoniak, welches durch Kalilauge ausgetrieben werden konnte.

§ 27.

Das erste, was mir einfallen mußte, um die Rötung der wasserhellen Tinktur bei heiterem Sonnenscheine in den Mittagsstunden, zu erklären, war natürlich die um Mittagszeit

stattfindende größere Wärme. Über den Einfluß derselben stellte ich nun folgende Beobachtungen an:

Wirkung der dunkeln Wärme bei Ausschluß der Atmosphäre.

Dunkle Wärme wirkt auch für sich allein entfärbend auf die in einer verschlossenen Flasche befindliche rote Tinktur; jedoch muß sie, um dies deutlich wahrnehmen zu können, von einem höheren Grade angewandt werden, als die der Siedehitze des Wassers ist. Zu dieser Behauptung halte ich mich durch folgende Beobachtung berechtigt. Ich tauchte eine mit der roten Tinktur angefüllte wohl verschlossene starke Flasche eine Stunde lang in siedendes Wasser, ohne eine Veränderung der Farbe wahrnehmen zu können. Als ich aber denselben Versuch mit einer sehr verdünnten Tinktur, die nur die Farbe des roten Champagners hatte, wiederholte, überzeugte ich mich, daß sie nach anderthalb Stunden zwar nur wenig, aber unverkennbar heller geworden war. Hieraus schließe ich, daß dunkle Hitze von höheren Graden, wie z. B. die des erhitzten Quecksilbers oder Öles, eine stärkere Entfärbung hervorbringen würde, besonders da dies für so viele andere farbige Substanzen, bei freiem Zutritt der Atmosphäre, bewiesen worden ist (*Thénard* und *Gay-Lussac* in Recherches physico-chimiques T. II. p. 202). Geringere Wärmegrade, z. B. 40° bis 50° R., veranlaßten selbst nach mehreren Stunden gar keine Farbenveränderung. Dagegen wurde dieselbe Flüssigkeit, dem Sonnenlicht bloßgestellt, in kurzer Zeit wasserhell, obgleich ein daneben gestelltes Thermometer kaum bis auf 38° R stieg.

§ 28.

Wirkung der Wärme bei Zutritt der Atmosphäre.

Bei freiem Zutritt der Atmosphäre erleidet die rote Tinktur in der Wärme mancherlei Veränderungen, die von dem Grade der Wärme and andern Umständen abhängen. Gießt man etwas von der mittels Eisenfeil, oder auch im Licht, entfärbten wasserhellen Tinktur in ein Uhrglas und erhitzt sie bis nahe zum Sieden, so bildet sich allmählich ein grauweißer Rückstand von anthrazothionsaurem Eisenoxydul, der keine Spur von Rot zeigt und sich so lange in diesem Zustande erhält,

als das Glas warm ist. In dem Maße, als sich die Masse abkühlt, zieht sie Feuchtigkeit aus der Luft und mit dieser zugleich den Sauerstoff an (oder auch vielleicht indem das angezogene Wasser allmählich wieder verdampft) und wird dadurch in rotes anthrazothionsaures Eisenoxyd umgewandelt. [**146**] Das Anhauchen beschleunigt die Färbung. Läßt man die wasserhelle Flüssigkeit in dem Uhrglase in der gewöhnlichen Temperatur verdampfen, so wird die Flüssigkeit (die noch nicht verdampft ist) zwar selbst nicht rot, es bildet sich aber ein roter Rand um dieselbe, und wenn man um diese Zeit die Flüssigkeit umschwenkt, so wird sie rot, indem sie den Rand auflöst. Auch wenn die Flüssigkeit im Sonnenlichte heiterer Sommertage von selbst verdampft, bleibt ein roter Rückstand zurück, sowie aber die künstliche Wärme ungefähr über 50° R steigt, bleibt nach der Verdampfung nur ungefärbtes anthrazothionsaures Eisenoxydul zurück. Hieraus ergibt sich also: daß zwar die Verdampfung die Bildung des roten Rückstandes aus der farblosen Tinktur begünstigt, daß sie aber auch, wenn sie zu stark ist oder zu schnell vor sich geht, die Bildung desselben verhindert. Übrigens ist dies Phänomen der roten Randbildung, welches dadurch entsteht, daß das konkrete feuchte Salz den Sauerstoff der Atmosphäre absorbiert, durchaus nicht mit derjenigen Rötung zu verwechseln, die die Flüssigkeit selbst, ohne daß sich erst ein roter Rand bildet, und ohne daß sie eine merkliche Verdampfung erleidet, im Mittagssonnenscheine erfährt. Das letztere Phänomen ist von der Verdampfung unabhängig, denn man kann dabei keine merkliche wahrnehmen (wenn nämlich die Flüssigkeit sich in einer Flasche befindet, die Luft enthält und genau verstopft ist, oder wenn der Zutritt der Luft nur im geringen Maße, mittels einer Stecknadel, die durch oder längs den Stöpsel geht, unterhalten wird, § 25); wohl aber ist es einer Sauerstoffabsorption aus der Luft durch die Flüssigkeit selbst (also nicht durch das konkrete Salz) zuzuschreiben.

Diese Sauerstoffabsorption mittels der Flüssigkeit selbst kann auch durch dunkle Hitze bewirkt werden. Ich füllte ein kleines Fläschchen bis zur Hälfte mit der wasserhellen Tinktur, verstopfte es leicht und stellte es über ein Kohlenbecken in einer solchen Entfernung von diesem, daß ein neben dem Fläschchen gestelltes Thermometer während der ganzen Zeit des Versuches nicht unter und auch nicht über 48° R stieg. Nach zwei Stunden war die Flüssigkeit deutlich rot, ohne daß

sie viel von ihrer Masse, durch Verdampfung in der leicht verstopften Flasche, verloren, und ohne daß sich ein roter Rand an der Oberfläche gebildet hatte. Als ich aber die Flasche aufs neue mit derselben wasserhellen Tinktur (davon ich gleich anfangs eine Portion zurückbehalten hatte) zur Hälfte anfüllte, und sie übrigens ganz auf dieselbe Weise dem Kohlenbecken insoweit näherte, daß das Thermometer 58° R anzeigte, wurde die Flüssigkeit gar nicht rot, obgleich der Versuch drei Stunden lang dauerte, es hatte sich aber an der Oberfläche ein grauer Rand von anthrazothionsaurem Eisenoxydul gebildet, und der Verlust der Flüssigkeit, an Masse, mittels der Verdampfung, war bedeutend. Diese rückständige Flüssigkeit war noch immer farblos, aber etwas trübe geworden. [**147**] Ich stellte sie an einen dunkeln (nicht erwärmten) Ort und fand sie den folgenden Tag deutlich rötlich, was mit derjenigen wasserhellen Tinktur, die gar nicht erhitzt worden war, nicht stattfand; so daß es scheint, als wenn die dreistündige Hitze die Tinktur disponiert habe, später, nach der Erkaltung, den Sauerstoff aus der Atmosphäre zu absorbieren. Den grauen Rand hatte ich, gleich nachdem ich die Flasche vom Kohlenbecken entfernte, durch Umschwenken der Flüssigkeit, darin aufgelöst.

§ 29.

Es bleibt demnach noch unentschieden, ob die Rötung der entfärbten Tinktur im Mittagssonnenscheine von Umständen abhängig ist, deren Einfluß bei der chemischen Wirksamkeit der Strahlen man bis jetzt noch gar nicht kennt, und ob auch diese Wirkung eine spezifische des Lichtes ist, oder ob sie doch vielleicht einer Nebenwirkung des Lichtes, nämlich der größeren Wärme, die um Mittagszeit in der Atmosphäre stattfindet, zuzuschreiben ist? — Diese letztere Meinung fällt aber, bei reiferer Überlegung, von selbst weg, wenn man nämlich bedenkt, 1. daß während meiner im § 25 erwähnten Beobachtungen die Rötung sich, selbst an kühlen Tagen (im Mai), öfters in Zeit von einer halben oder ganzen Stunde um Mittagszeit deutlich einstellte, obgleich ein neben der Tinktur in den Sonnenschein gestelltes Thermometer nur bis auf 30 Grad stieg, und dagegen die wasserhelle mit der Luft in Berührung stehende Tinktur von einem gleichen Grade dunkler Wärme, selbst nach zwei Stunden, keine merkliche Farbenänderung

verriet, welche erst bei einem weit höheren Grade dunkler Wärme (nämlich bei 45° R § 28) in dieser Zeit wahrgenommen werden konnte; 2. daß die Temperaturzunahme der Atmosphäre in den Mittagsstunden von dem mehr senkrechten Stande der Sonnenstrahlen gegen den Erdboden abhängt, wodurch letzterer stärker, als in den Morgen- und Abendstunden, erhitzt, und diese größere Wärme der Luft allmählich mitgeteilt wird. Da nun aber während meiner Beobachtungen (§ 25) die Tinktur, die sich in einem zylindrischen, weit mehr hohen als breiten Fläschchen befand, welches senkrecht gestellt war, gerade in den Morgen- und Abendstunden am meisten senkrecht von den Sonnenstrahlen getroffen wurde (indem nämlich alsdann die Strahlen senkrecht auf die Seitenwände des Glases, zu Mittage hingegen mehr senkrecht auf den Stöpsel desselben fielen), da sie ferner in den Morgenstunden (wenn nämlich der Nachmittag des vorhergehenden Tages trübe, oder das Sonnenlicht von der Flasche abgehalten worden war) oft eine rote Farbe hatte, um 10 Uhr aber ausgebleicht und gegen Mittag wieder rot wurde, und es übrigens bekannt ist, daß sich alle Körper im Verhältnis ihrer Gefärbtheit im Sonnenlichte erwärmen, so mußte zuverlässig die Wirkung durch Mitteilung der um einige Grade erhöhten Temperatur der Atmosphäre zu Mittag durch diejenige Temperaturzunahme kompensiert werden, die die Flüssigkeit selbst, vermöge ihrer Gefärbtheit und des sie mehr senkrecht treffenden Lichtes, in den Morgen- und Abendstunden erlangte. [**148**] Diese Betrachtungen beweisen auch zugleich, daß die Färbung um Mittagszeit nicht etwa von der Summe beider Wirkungen, nämlich der atmosphärischen Temperaturzunahme und dem Einflusse des Lichtes, bedingt wird.

§ 30.

Um den Leser nicht in den Wirbel von Gedanken mit hineinzuziehen, in den ich während der Untersuchung dieses abstrusen Phänomens geraten war, um ihm die Enträtselung desselben zu erleichtern, will ich nur gleich einen Hauptversuch anführen, der höchst einfach, aber völlig entscheidend ist und offenbar beweist:

1. daß die Färbung der Tinktur zu Mittag keineswegs von der größeren Wärme, die die Atmosphäre um diese Zeit angenommen hat, sondern

von einer **spezifischen** Wirkung des **Lichtes** abhängt, die sich hier durch einen höchst merkwürdigen, bisher noch nie beobachteten Gegensatz der chemischen Tätigkeit in den Morgen- oder Abend- und in den Mittagsstunden äußert;

2. daß dieser Gegensatz der chemischen Wirksamkeit des Lichtes von zwei Umständen bedingt wird, nämlich a) dadurch, daß in den Morgen- und Abendstunden die Lichtstrahlen, wenn sie mit der oberen Horizontalfläche der Flüssigkeit fast parallel laufen, aus einem **nicht-oxydierenden** Medio, wie z. B. aus Glas (den Seitenwänden der Flasche, darin sich die Tinktur befindet); — hingegen b) in den Mittagsstunden, wenn sie mehr senkrecht auf die Horizontalfläche der entfärbten Tinktur fallen, aus einem **oxydierenden** Medio, wie z. B. aus dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft, — **unmittelbar** in die Flüssigkeit eindringen.

Versuch.

Von zwei ganz gleichen nicht hohen Kristallfläschchen von dünnem Glase wurde das eine mit schwarzem, dünnem, aber dichtem Papier seiner ganzen Höhe nach, aber nur bis auf $^4/_5$ seines ganzen zylindrischen Umfanges, mittels flüssigen Buchbinderkleisters, bekleidet. Ein Fünfteil vom zylindrischen Umfange des Glases blieb absichtlich unbekleidet, um dadurch nach dem gleichfalls unbekleideten Boden der Flasche hindurchsehen und die Veränderung wahrnehmen zu können, die eine darin hineinzugießende Flüssigkeit erleiden könnte. Nachdem das Papier völlig angetrocknet war, wurden beide Fläschchen bis auf $^1/_4$ ihrer ganzen Höhe (die noch nicht 2 Zoll betrug) mit der wasserhellen anthrazothionsauren Eisenoxydultinktur gefüllt und an einem heiteren Sommertage (im Juli), um 12 Uhr mittags, zu gleicher Zeit in den Sonnenschein gestellt. Beide Fläschchen standen nebeneinander auf einer und derselben Unterlage vor dem offenen Fenster; das mit dem dunkeln Papier bekleidete war mit der Papierfläche dem Lichte zugekehrt, damit die Flüssigkeit nicht direkt von den Strahlen getroffen werden, wohl aber den Einfluß ihrer Wärmeerregung in

der dunkeln Bekleidung, durch Mitteilung, erfahren konnte. In einer halben Stunde war die Tinktur in der unbelegten Flasche deutlich rot, und um 1 Uhr nachmittags war sie röter als Johannistraubensaft. [**149**] Die Flüssigkeit in der bekleideten Flasche war dagegen noch um 2 Uhr vollkommen wasserhell und blieb es sogar den ganzen Tag hindurch*).

Dieser lehrreiche Versuch gehört nicht etwa zu denen, die, wie so viele von manchen Physikern im prismatischen Spektrum angestellte, ein zweifelhaftes Resultat liefern. Die Wirkung ist nicht nur unverkennbar, sondern sie ist höchst auffallend und bleibt, unter den angeführten Umständen, nie aus. Oft habe ich ihn wiederholt, auch öfters die Bekleidung wechselsweise von einer Flasche auf die andere gebracht, weil ich befürchtete, daß vielleicht die Form oder die Materie der Flasche irgend einen Einfluß haben könnte, aber jedesmal war dessen ungeachtet der Erfolg ganz genau derselbe. Das bekleidete Fläschchen war während des Versuches einwenig wärmer geworden als das unbekleidete, welches ich durch das Befühlen wahrnehmen konnte; demnach hätte die Rötung in dem ersteren stärker sein müssen, wenn sie nämlich von der größeren Verdampfung, und nicht von einer durch das Licht, als solches, begünstigten Absorption des Sauerstoffes der Atmosphäre, mittels der Flüssigkeit selbst, abhängig gewesen wäre; daß aber auch eine zu schnelle Verdampfung (§ 28) keineswegs Ursache der Nichtrötung der in der bekleideten Flasche befindlichen Flüssigkeit war, ergibt sich offenbar daraus: daß 1. beide Flüssigkeiten, nachdem die Sonne zwei Stunden darauf gewirkt hatte, nicht merklich an Volumen abgenommen hatten, so daß, in betreff dieser unbemerkbaren Abnahme, durchaus kein Unterschied in beiden Flaschen wahrzunehmen war; 2. daß sich an dem Rande der Oberfläche beider Flüssigkeiten nicht die mindeste Spur, weder eines roten, noch eines grauen konkreten Rückstandes zeigte; 3. daß in allen diesen Versuchen ein neben dem Fläschchen in die Sonne gestelltes Thermometer, dessen Kugel geschwärzt war, nicht über 38° R stieg, öfters aber auch diese Höhe noch lange nicht er-

---

*) Anmerken muß ich hier, daß die zum Versuch angewandte wasserhelle Tinktur durch Behandlung der roten mittels Eisenfeil und ein wenig Wasser erhalten worden war (m. s. § 18); die im Lichte entfärbte verhält sich übrigens ebenso.

reichte; 4. daß eine Portion derselben zum Versuch angewandten Tinktur in einer dunkeln Hitze von 38° R (in einem offenen Fläschchen, das dem obigen gleich war, und darin die Flüssigkeit wegen der engen Mündung nicht leicht verdampfen konnte), selbst nach drei Stunden gar keine Veränderung zeigte, welche sich erst bei 48° R., ungefähr in dieser Zeit, durch Rötung, und beinahe an 60° R. durch Absetzung eines grauen konkreten Rückstandes, ohne Rötung, äußerte (m. s. § 28).

§ 31.

Nicht nur in den Mittags-, sondern auch in den Morgen- und Abendstunden habe ich eine, jedoch nur geringe Rötung der wasserhellen Tinktur, bei heiterem Sonnenscheine, wahrnehmen können. Die Wirkung trat aber erst nach dreistündiger Bestrahlung bemerkbar ein und fand alsdann nur unter der Bedingung statt, daß die in der $1^1/_2$ Zoll breiten Flasche befindliche Flüssigkeit eine dünne Schicht, etwa von $^1/_4$ Zoll Höhe, bildete. [**150**] Hatte sie verhältnismäßig gegen die Breite der Basis eine bedeutend größere Höhe, wie z. B. in dem engen zylindrischen Kristallfläschchen, dessen ich in § 25 erwähnte, und das ungefähr vier- bis fünfmal höher als breit war, so trat die Rötung nicht eher als nach 10 Uhr vormittags ein, und in den Frühstunden vor 10 Uhr, sowie auch in den Nachmittagsstunden nach 4 Uhr, äußerte sich stets die entgegengesetzte Wirkung, nämlich die Entrötung. Diese Beobachtung beweist, daß es hierbei auch auf die Form der Flüssigkeit ankommt, und daß die Rötung um so stärker ist, je größer die Menge derjenigen Lichtstrahlen, die aus der Luft in die obere Horizontalfläche der Flüssigkeit unmittelbar hineindringen, verhältnismäßig gegen diejenige ist, die von der Seite, unmittelbar aus der Glasmasse der Flasche, in die Tinktur hineintritt.

Noch viele andere Tatsachen könnte ich zur Bestätigung des Gesagten anführen. Ich lasse sie aber der Kürze wegen weg, besonders, da die hier erwähnten hinreichend sind, das interessante Phänomen zu enträtseln. Aus den angeführten Beobachtungen lassen sich folgende Folgerungen summarisch ableiten, nämlich für den Fall der Berührung der Flüssigkeit mit atmosphärischer Luft:

1. die wasserhelle anthrazothionsaure Eisenoxydultinktur wird nur dann im Sonnenlichte gerötet, wenn die Strahlen einen Winkel mit der oberen Horizontalfläche derselben (die mit der Luft in unmittelbarer Berührung steht) machen, so daß sie aus der Luft **unmittelbar** in die **Flüssigkeit** hineindringen;
2. die Rötung erreicht zu gleicher Zeit mit der Sonnenhöhe am Himmel (zu Mittag) ihr Maximum, steht also im Verhältnis mit der Größe des Einfallswinkels, d. h. mit dem Sinus, dem Maße desselben*);
3. in jeder anderen Richtung, in welcher die Strahlen nicht unmittelbar mit der Luft und der wasserhellen Flüssigkeit in Berührung treten, wird letztere nicht nur nicht gerötet, sondern gerade umgekehrt, die im höchsten Grade gerötete Tinktur wird allmählich wieder vollkommen entfärbt.

§ 32.

Die Rötung tritt also nur dann ein, wenn Licht, Luft und wasserhelle Tinktur, alle drei Substanzen zusammengenommen, sich in unmittelbarer Berührung mit- und untereinander befinden[23]. [**151**] Wenn die Flüssigkeit in der Flasche eine mehr hohe als breite Form hat, so dringen in den Morgen- und Abendstunden verhältnismäßig nur äußerst wenig Strahlen aus der Luft unmittelbar in die Tinktur hinein, indem sie mit der Oberfläche derselben

*) Ohne Zweifel bringt jeder Strahl für sich eine um so größere Wirkung (Rötung) hervor, je größer der Sinus seines Einfallswinkels ist; denn ich habe beobachtet, daß sehr dünne Schichten der farblosen Tinktur, die nur $1/6$ ihrer Breite zur Höhe hatten, von 6 bis 9 Uhr morgens eine sehr schwache Rötung in einer leicht verstopften Flasche annahmen; dagegen um die Mittagszeit die Rötung, selbst in einer halben oder ganzen Stunde, schon höchst auffallend war, wenn gleich die Flüssigkeit im letzteren Falle fünfmal so hoch als breit war.

Die um die Mittagszeit sich einstellende Rötung ist also nicht allein der größeren Menge der aus der Luft unmittelbar in die Tinktur eindringenden Strahlen, sondern auch dem größeren Einfallswinkel derselben zuzuschreiben.

fast parallel laufen. Dagegen dringen sie in weit größerer Menge aus den Seitenwänden der Flasche (aus Glas) fast senkrecht in die Flüssigkeit. Sie kann demnach von der obersten Schicht ihrer Horizontalfläche bis auf den Boden der Flasche so betrachtet werden, als wenn die Luft von ihr ausgeschlossen wäre, indem ihre eigenen oberen Schichten den Zutritt derselben zu den unteren verweigern. Folglich können in den Morgen- und Abendstunden fast nur Licht und Tinktur gegenseitig miteinander in Wechselwirkung treten, wovon das Resultat nicht Färbung der wasserhellen, sondern vielmehr Entfärbung der gefärbten Tinktur sein muß (m. vgl. § 25 und 26). Ist diese Ansicht richtig, dachte ich weiter, so muß die Rötung auch dann noch eintreten, wenn das Licht nicht nur aus der Atmosphäre in die Flüssigkeit, sondern auch, wenn es aus letzterer unmittelbar in jene eindringt, weil ja im letzteren Falle auch Licht, Luft und Tinktur in gegenseitiger Berührung miteinander stehen. Folgende Beobachtungen beweisen die Wahrheit dieser Ansicht und vollenden mithin die aus den nächsten Ursachen abgeleitete Erklärung.

§ 33.

Eine geräumige Glasröhre, von 5 Linien im Diameter und 6 Zoll Höhe, füllte ich bis zur Hälfte mit der roten Tinktur, hielt sie aufrecht und ließ, mittels eines Hohlspiegels, das konzentrierte Sonnenlicht teils senkrecht auf die Seitenwände der Röhre, teils auch unter schiefen Winkeln, immer aber dergestalt hineindringen, daß es die Oberfläche der Flüssigkeit durchaus nicht, weder beim Hinein-, noch beim Hinaustreten berührte. Indem ich die Röhre von Zeit zu Zeit drehte, um sie nicht zu sehr an einer Stelle zu erhitzen, wurde die Flüssigkeit allmählich trübe, und in einigen Minuten war ihre Farbe völlig verschwunden. Nun neigte ich die Röhre so sehr, als füglich anging, damit die Flüssigkeit nicht aus ihr hinausstürze, drehte sie wieder von Zeit zu Zeit um, während das Licht vom Hohlspiegel von unten nach oben, d. h. dergestalt reflektiert wurde, daß es unmittelbar aus der Flüssigkeit in die Luft treten mußte. Es vergingen ungefähr 30 Minuten, so war die Tinktur wiederum deutlich rot, und diese durch das Licht bewirkte Färbung und Entfärbung einer und derselben Flüssigkeit konnte ich,

bloß durch eine Veränderung der Richtung der Strahlen, so oft, als es mir beliebte, und so lange wiederholen, als das Salz in der Tinktur nicht völlig zersetzt war. Noch deutlicher stellte sich die Rötung ein, wenn ich die wasserhelle Tinktur in eine offene Glasschale goß, in welcher sie eine größere Oberfläche und eine dünnere Schicht bildete, und dann die Strahlen von unten durch die Flüssigkeit hindurch dringen ließ, indem ich zugleich möglichst zu vermeiden suchte, daß letztere nicht erhitzt wurde.

[**152**] Hierauf füllte ich ein kleines Fläschchen dergestalt mit der wasserhellen Tinktur an, daß ihre obere Horizontalfläche nur eine oder ein paar Linien unter dem obersten Teil der Mündung des Fläschchens zu stehen kam, stellte es in den Schatten und ließ die Strahlen von einem Planspiegel auf den Hohlspiegel und von diesem senkrecht auf die Flaschenmündung, also von oben nach unten, auffallen. Es vergingen kaum 25 Minuten, so erschien die Tinktur innerhalb des Flaschenhalses rot, und Tropfen wie Blut sanken hinab und färbten die ganze flüssige Masse*).

Damit aber diese Färbung der wasserhellen Tinktur, wenn sie mit Licht und Luft in gemeinschaftliche Berührung tritt, in den eben erwähnten Versuchen gelinge, ist es durchaus erforderlich, daß die vom Hohlspiegel reflektierten Strahlen nicht zu sehr konzentriert auf die Flüssigkeit fallen, denn wenn sie dadurch über 55° R erhitzt wird, so stellt sich jedesmal statt der Färbung wiederum gerade das Gegenteil, nämlich völlige Entfärbung der gefärbten Flüssigkeit, ein, weil im letzteren Falle nicht nur das Eisenoxydul, sondern auch die Anthrazothionsäure, den Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, wodurch letztere zersetzt, und Schwefel und Eisenoxyd, in Form eines grauen flockenförmigen Präzipitats, ausgeschieden wird. Dies geschieht aber nur an der Oberfläche der Flüssigkeit. Unter derselben wirkt das Licht, wie immer, wenn es nur mit der Flüssigkeit, nicht aber auch zugleich mit dem Sauerstoffgas der Atmosphäre in Berührung tritt, desoxydierend auf das Eisenoxyd (und zugleich oxydierend auf den dadurch frei gewordenen Anteil Anthrazothionsäure); daher denn auch der Teil des Salzes, der mit der Luft nicht in

*) Dies zeigt an, daß die rote Tinktur spezifisch schwerer als die wasserhelle Tinktur ist, welche Eigenschaft bei Anwendung des im § 21 beschriebenen Photometers nützlich sein muß.

Berührung steht, als anthrazothionsaures Eisenoxydul in der entfärbten Flüssigkeit zurückbleibt. (Dunkle Hitze von mehr als 55° R scheint eine ähnliche Zersetzung der Säure zu bewirken, wie starkes Licht, nur ist die Wirkung im ersteren Falle [wenn nämlich ein gleicher Grad dunkler Hitze auf die mit der Atmosphäre in Berührung stehende Flüssigkeit einwirkt] weit langsamer [m. s. § 28].) Es ist daher am besten, den Hohlspiegel bei Anstellung dieser Versuche lieber ganz wegzulassen und dagegen Planspiegel anzuwenden, welche dieselbe Wirkung (nämlich die Färbung der wasserhellen Tinktur) zwar weit langsamer, etwa in $1^1/_2$ bis 3 Stunden, aber um so sicherer hervorbringen.

§ 34.

Der Umstand, daß Entfärbung der roten Tinktur stattfinden kann, die Lichtstrahlen mögen stark oder wenig konzentriert angewandt werden, wenn sie nur unter der Oberfläche der Flüssigkeit durch dieselbe hindurchdringen, dient zur Bestätigung des in § 30 Gesagten, daß nämlich die Wärme, die das Licht (des Hohlspiegels), je nachdem seine Intensität ist, in einem mehr oder minder hohen Grade in der flüssigen Masse hervorbringt, wenigstens nicht immer in derselben Zeit imstande ist, an der Oberfläche der Tinktur, wo sie mit der Atmosphäre in Berührung steht, eine entgegengesetzte Wirkung, nämlich die Färbung derselben, zu vermitteln; denn sonst würde letztere sichtbar werden müssen, nachdem sich erstere unter der Oberfläche geäußert hat*). [**153**] Auf der andern Seite habe ich aber auch gezeigt (§ 30), daß die Färbung der wasserhellen Tinktur, wenn das Licht aus der atmosphärischen Luft unmittelbar in dieselbe eindringt, sehr wohl stattfinden kann, ohne daß die dabei erregte Wärme imstande ist, die Flüssigkeit, selbst nach längerer Zeit, im geringsten zu verändern. Es ist daher das Phänomen der Färbung und Entfärbung der Tinktur mittels Licht offenbar eine spezifische Wirkung des Lichtes, die von der Wärmeerregung desselben durchaus ganz unabhängig ist. Wohl aber können

*) Wenn der Versuch in engen Glasröhren angestellt wird, so überwindet die in diesem Falle stattfindende Wirkung des Lichtes, nämlich die Ausbleichung, sehr schnell die entgegengesetzte Wirkung der Wärme, nämlich die Färbung an der Oberfläche der Flüssigkeit.

beide Phänomene auch durch dunkle Wärme, je nachdem der Grad derselben ist, in längerer Zeit hervorgebracht werden, ohne daß alsdann die Gegenwart des Lichtes hierzu erforderlich wäre (§ 28). Wollte man nun aus der Identität so vieler bis jetzt bekannten chemischen Wirkungen des Lichtes und der Wärme auf die Identität der Natur dieser beiden Prinzipien schließen, so stimmt dies mit meiner Ansicht vollkommen überein. Wollte man aber, wie dies *Rumford* *), *Berthollet* **), *Thénard* und *Gay-Lussac* ***) teils wirklich angenommen haben, teils anzunehmen geneigt sind, behaupten, daß die chemischen Phänomene des Lichtes nur mittels der Wärmeerregung desselben in so mancherlei Substanzen hervorgebracht werden können, so führe ich als Gegenbeweise gegen diese letztere Behauptung an: 1. daß es Fälle gibt, in welchen die chemischen Wirkungen des Lichtes nur um so zuverlässiger stattfinden, je weniger die dem Lichte ausgesetzte Substanz in ihrer Masse erhitzt wird. So suchte ich öfters in meinen Versuchen mit der roten Eisentinktur dieselbe dadurch soviel als möglich abzukühlen, daß ich das sie enthaltende Fläschchen in ein mit eiskaltem Wasser gefülltes Glas untertauchte. Die Entfärbung trat, wenn ich alsdann den Hohlspiegel wirken ließ, sehr bald ein, und doch wurde die Flüssigkeit nicht einmal bis zu dem Grade erhitzt, welchen sie im Mittagssonnenscheine in heißen Sommertagen ohne Hohlspiegel erhielt, obwohl in gleichen Zeiträumen die Entfärbung im ersteren Falle weit stärker war. 2. Das zerstreute Tageslicht, welches, selbst durch Hohlspiegel konzentriert, nicht einmal um einen einzigen Grad das Thermometer zum Steigen zu bringen vermag, wirkt doch noch entfärbend (wiewohl sehr langsam nach mehreren Wochen) auf die rote Tinktur. Es bewirkt allmählich, nach *Gay-Lussac* und *Thénard*, die chemische Vereiniguug eines Gasgemenges, das aus Chlorin und Wasserstoffgas besteht, obwohl ein höchst durchsichtiger Körper, ein Gas, selbst durch das stärkste Licht schwerlich für sich erhitzt werden kann, und obwohl dunkle Hitze dasselbe Phänomen nicht eher, als bei wenigstens 120° d. hdt. Sc., hervorzubringen vermag (Rech. phys. chim. T. I. p. 202). [**154**] 3. Diejenigen Strahlen, die für die am wenigsten wärmeerregenden

*) Philos. papers Vol. I.
**) Stat. chim. T. I. p. 202.
***) Rech. phys. chim. T. I. p. 206.

anerkannt worden sind (die violetten), bringen in vielen Fällen größere (oft sie nur allein) chemische Veränderungen hervor, als die für mehr wärmeerregend gehaltenen Strahlen (die roten), und umgekehrt (m. s. § 3). 4. Mit eben dem Rechte, mit welchem man behauptet hat, daß das Licht nur vermöge der Wärme, die es in den letzten Teilchen der Körper erregt (die aber in der Masse derselben bei weitem nicht in dem vorausgesetzten Grade, öfters gar nicht, bemerkbar ist), chemische Wirkungen hervorbringen soll, mit eben demselben Rechte könnte man auch behaupten, daß die Wärme diese Wirkungen nur mittels des Lichtes hervorzubringen vermag, welches, wenn es sie auch stets begleitete, doch nicht immer unseren Augen wahrnehmbar sein kann.

§ 35.

Die Theorie, die ich hier, und auch schon vor viertehalb Jahren in *Schweiggers* Journal Bd. XIV.[26]), aufgestellt habe, ordnet beide Naturerscheinungen, Licht und Wärme, mithin auch alle chemischen Wirkungen derselben, unter einem höheren allgemeinen Erklärungsprinzip, nämlich unter dem der **Elektrizität**. Diese letztere ist als die wahre Grundursache aller chemischen Veränderungen anzusehen, die durch Licht und Wärme in den Körpern hervorgebracht werden; und da beide, ihrer Natur oder Substanz nach gleich, nur in ihrer Art zu sein voneinander verschieden sind, so ergibt es sich von selbst, daß ihre chemische Wirkungen einander analog sein müssen. Ein Körper wird, zufolge dieser Ansicht, erwärmt, indem indifferente Elektrizität in ihm angehäuft wird. Er wird erkältet, indem diese indifferente Elektrizität (d. h. Wärme) ihm geraubt wird. Licht ist die polarische Disposition zur Trennung oder auch zur Vereinigung der Elemente ($\pm$E) der indifferenten Elektrizität. Da nun die Pole eines Körpers jederzeit die möglichst größte Entfernung voneinander haben und sich einander entgegengesetzt sind*), so muß dies auch ohne Zweifel bei den polarisierten letzten Teilchen der indifferenten Elektrizität stattfinden. Daraus folgt aber weiter, daß diese Teilchen sich nur in einer geraden Linie polarisieren

*) Wie z. B. die Pole des Magnets, der Erde, des Turmalins, des Borazits, der *Volta*schen Säule usw.

können (nämlich so + — + — + — + —), und dies ist der Grund, warum das Licht nur in geraden Linien fortzuschreiten vermag.

§ 36.

Der merkwürdige Gegensatz der chemischen Wirkung (nämlich die Färbung und Entfärbung), den das Licht auf die anthrazothionsaure Eisentinktur zu äußern vermag, hängt keineswegs, wie ich anfangs zu glauben geneigt war, mit der von Herrn *Malus* entdeckten Polarität des Lichtes zusammen, sondern dieser Gegensatz wird nur dadurch hervorgebracht, daß die Strahlen entweder bloß mit der Tinktur oder mit dieser und zugleich mit der Luft in Wechselwirkung geraten. [**155**] Im ersteren Falle findet immer nur Entfärbung statt, es sei denn, die Tinktur werde dabei bis ungefähr 48° R in ihrer ganzen Masse erhitzt und habe verhältnismäßig gegen ihre Höhe eine zu große mit der Luft in Berührung stehende Oberfläche, welches verursachen kann, daß letztere, mittels der Temperaturerhöhung, den Sauerstoff aus der Luft absorbiert und sich dadurch allmählich färbt. Im letzteren Falle findet dagegen immer nur Färbung der wasserhellen Tinktur statt, es sei denn, sie erlange dabei eine Hitze von ungefähr 55° bis 60° R, welche besonders durch Mitwirkung des Lichtes, an der Oberfläche der Flüssigkeit, da, wo sie von dem Sauerstoffgas der Luft berührt wird, eine Zersetzung der Anthrazothionsäure und mithin wieder eine Entfärbung veranlaßt (m. s. § 33). Je nachdem nun eine dieser Ursachen die vorherrschende ist, ist es auch ihre Wirkung.

Die Enträtselung aller dieser anscheinend kontradiktorischen Phänomene hat mir in der Tat viel zu schaffen gemacht, und ich muß gestehen, daß mir bei meinen physisch-chemischen Forschungen nie ein abstruseres Phänomen vorgekommen ist. Es ist übrigens mehr als wahrscheinlich, daß die anthrazothionsaure Eisentinktur wohl nicht die einzige Substanz sein wird, an welcher sich dieser sonderbare Gegensatz der chemischen Wirkungen des Lichtes wahrnehmen läßt[24]), und alle über die Wirkungen bisher mit so vielen andern Substanzen angestellte Versuche sind leider jetzt, mit Berücksichtigung dieser wichtigen Momente, erst zu wiederholen, ehe man aus ihnen sichere Folgerungen abzuleiten vermögend sein wird.

§ 37.

Nach Herrn *Pfaffs* Beobachtungen wird ausgebleichte *Bestuscheffsche* Nerventinktur, sowie auch ausgebleichte Auflösung des salzsauren Eisens in Schwefeläther, unter einer großen Glasglocke in Berührung mit Luft aufbewahrt, nach einigen Tagen im Lichte gelb gefärbt*). Da nun das natürliche Sonnenlicht alle positiven Wirkungen des farbigen Lichtes stets in einem noch höheren Grade hervorbringt, so würde die Färbung zuverlässig auch im natürlichen Sonnenlichte stattgefunden haben, wenn der Versuch unter übrigens ganz gleichen Umständen angestellt worden wäre. Ohne Zweifel bildete die Tinktur in *Pfaffs* Versuch nur eine Schicht von geringer Höhe; denn wenn diese gefärbten Flüssigkeiten sich in engen Glasröhren befinden, so werden sie im Sonnenlicht jederzeit, auch wenn sie, wie bei *Pfaff*, mit der Luft in Berührung stehen, entfärbt. Diese Tinkturen scheinen sich daher ebenso wie die rote Eisentinktur zu verhalten, indem das Eisenoxydul, mittels des Lichtes, nur dann oxydiert wird, wenn die Strahlen unmittelbar aus der Luft in diese Flüssigkeiten hineindringen. [**156**] Dies veranlaßt mich, ein viertes Klassengesetz der chemischen Wirkungen des Lichtes aufzustellen, unter welchen sich künftig gewiß noch mehrere Substanzen ordnen lassen werden, nämlich:

IV. Wenn das Licht mit Sauerstoffgas und gewissen Salzlösungen (oder auch mit löslichen Salzen) in unmittelbare und gemeinschaftliche Berührung tritt, die schon für sich allein eine Veränderung durch das Licht, oder eine dieser gleiche durch Reaktion ponderabler Köper, erlitten haben, so desoxydiert es das imponderable +E des Sauerstoffgases und oxydiert denselben nächsten elektropositiven Bestandteil des Salzes, den es, nach erfolgter Oxydation, wenn das Sauerstoffgas nunmehr sorgfältig aus der Berührungssphäre ausgeschlossen wird, wiederum zu desoxydieren vermag.

§ 38.

Auch die Lösung des salzsauren Eisens in Weingeist scheint in diese Kategorie hinzugehören, wie folgende Beobachtung

---

*) Über *Newtons* Farbentheorie p. 175. Im Dunkeln erfolgte die Färbung nicht.

zeigt. Ich füllte eine sieben Zoll hohe und drei Linien im Diameter haltende Glasröhre nicht völlig mit dieser Flüssigkeit an und stellte sie in den Sonnenschein, bis sie vollkommen ausgebleicht war, welches in $1^1/_2$ Stunden erfolgte. Hierauf umwickelte ich die Röhre mit einem dichten $1^1/_2$ Zoll hohen Papierstreif mehrfach und schob diese Papierrolle vom unteren Teil der Röhre nach dem oberen hinauf, so daß der obere Rand der Rolle nur um eine Linie von dem Niveau der Flüssigkeit abstand. So vorbereitet stellte ich die offene Röhre (zu Anfang des Septembermonates) um $^1/_2$12 Uhr mittags in den heiteren Sonnenschein. Um 1 Uhr nachmittags fand ich den Teil der Tinktur, der eine Linie hoch über den obersten Rand der Rolle hervorragte, deutlich gelblich, und diese gelbliche Nuance war auch noch etwas unterhalb dem obersten Teil der Rolle, als ich letztere wegschob, in der Flüssigkeit zu erkennen. Ich wartete nun wieder ungefähr eine Stunde, bis das Sonnenlicht diese gelbliche Nuance aufs neue vollkommen ausgebleicht hatte, schob nun die Papierrolle wieder an ihren vorigen Platz, und um zu verhindern, daß das Licht nicht, wie vorher, aus der Luft in die Flüssigkeit trete, umwickelte ich den ganzen oberen Teil der Röhre und der Papierrolle mit einem anderen dichten, das Licht sorgfältig abhaltenden, Papier. Die Röhre blieb übrigens offen, wie vorher, und wurde von 1 bis 3 Uhr nachmittags (auch die folgenden Tage um Mittagszeit) in den Sonnenschein gestellt, ohne daß ich jedoch, obwohl ich sie öfters beobachtete, nach Hinwegnehmung des Papieres, irgend eine Veränderung wahrnehmen konnte. Wenn also die Oberfläche der Flüssigkeit da, wo sie mit der Atmosphäre in Berührung stand, nicht von den Lichtstrahlen direkt getroffen wurde, so konnte, unter übrigens ganz gleichen Umständen, die Färbung in derselben und auch wohl längere Zeit nicht bemerkbar werden. Sie war es hingegen deutlich, wenn die Strahlen unmittelbar aus der Atmosphäre in die wasserhelle Tinktur hineindrangen, und zugleich die von der Seite (aus Glas) eindringenden Strahlen, mittels der Papierrolle, abgehalten wurden, damit letztere nicht die Wirkung der ersteren, gleich unter der Oberfläche der Tinktur, vernichten möchten.

[**157**] Also läßt sich der merkwürdige Gegensatz der chemischen Wirksamkeit des Lichtes, dessen ich in betreff der anthrazothionsauren Eisentinktur erwähnte, auch an der Lösung

des salzsauren Eisens in Weingeist wahrnehmen. Ich muß jedoch bemerken, daß, als ich eines Tages (im Juli) diese wasserhelle Lösung in zwei gleiche etwas breite Fläschchen goß, so, daß die Flüssigkeit eine dünne Schicht von $^1/_4$ Zoll Höhe darin bildete, und nun sogleich das eine Fläschchen offen an einen finsteren Ort, das andere aber gleichfalls offen in den Mittagssonnenschein stellte, die Flüssigkeit im letzteren mir zwar in der ersten halben Stunde um ein Geringes gelber als die andere zu sein schien, später aber sich völlig entfärbte, so daß, nach ungefähr vier bis fünf Stunden, die im Lichte aufbewahrte farblos, hingegen die im Finstern aufbewahrte stark gelb gefärbt erschien. Erstere (nämlich die vom Lichte getroffene) hatte sich aber auch zugleich sehr stark durch einen weißen Präzipitat getrübt, welches wohl ohne Zweifel der solange dauernden Verdampfung mittels der durch das Licht erregten Wärme in der offenen Flasche und dem Umstande zuzuschreiben ist, daß das anfangs oxydierte Eisenoxydul sich als rotes Oxyd mit dem (bläulichgrünen) Eisenoxydul, in Verbindung mit Salzsäure, unter der Form eines weißen Niederschlages, ausgesondert hatte, welche letztere Wirkung eigentlich in die Kategorie Nr. I, § 4 gehört.

Obwohl ich ungewiß bin, ob man das Lackmus als ein Salz (nämlich als eine Verbindung einer Säure [die am + Pol der Batterie erscheint; m. s. *Schweigg.* Journ. Bd. XIII. S. 142] mit Extraktivstoff oder überhaupt einer Base) betrachten darf, so scheint doch die wässerige mit Alkohol versetzte Lackmuslösung in die Kategorie Nr. IV. § 37 hinzugehören. Diese Flüssigkeit wird bekanntlich im Sonnenlichte, wenn sie sich in einer wohlverstopften und damit angefüllten Flasche befindet, völlig entfärbt. Sie wird es auch, unter gleicher Bedingung, in der Dunkelheit, jedoch nach weit längerer Zeit, etwa nach einigen Monaten, welches einer langsamen von selbst in der Flüssigkeit eintretenden Veränderung (Gärung) zuzuschreiben ist. Ich habe beobachtet, daß sie sich in der gewöhnlichen Temperatur, ohne daß die Gegenwart des Lichtes erforderlich wäre, sehr schnell, schon nach einigen Tagen, völlig entfärbt, wenn man sie, mit blankem Eisenfeil vermengt, in einer angefüllten und wohlverstopften Flasche aufbewahrt, und von Zeit zu Zeit schüttelt. Öffnet man die Flasche, nachdem die Flüssigkeit wasserhell geworden ist, so wird sie schon nach einigen Minuten an der Oberfläche blau, und die blaugefärbten Teile sinken als spezifisch schwerer in

die Flüssigkeit hinab und färben die ganze Masse. Dies erfolgt aber noch auffallend schneller, wenn man diese entfärbte Lösung, gleich nachdem man die Flasche geöffnet hat, in den Mittagssonnenschein stellt, so daß die Strahlen aus der Luft unmittelbar in sie hineindringen können. Man kann sich übrigens dieser entfärbten Lackmuslösung als eines brauchbaren Eudiometers bedienen, das nicht nur durch den Grad der Absorption, sondern auch durch den der Färbung, den Sauerstoffgasgehalt der Luft verkündet.

[**158**] § 39.

Die Lösung des salzsauren Zinnoxyduls in Wasser, von welcher die atmosphärische Luft ausgeschlossen worden war, verhielt sich wie diejenigen Substanzen, die ich, in Rücksicht ihrer Veränderungen, die sie im Lichte erlitten, in die erste Kategorie Nr. I, § 4 stelle (m. s. § 4). Wenn aber diese Lösung in Berührung mit Luft dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so zeigt sie Veränderungen, die in die vierte Kategorie (§ 37) gehören. Drei breite, nicht hohe Fläschchen wurden mit dieser frisch bereiteten und filtrierten Flüssigkeit einen halben Zoll hoch angefüllt. Das erste blieb im Dunkeln stehen; das zweite wurde von oben herab mit einem dichten Papierstreifen mehrfach umwickelt, so daß dieser Streifen mit seinem untersten Rande eine Linie tief unter der oberen Horizontalfläche der Flüssigkeit in der Flasche hinabreichte; das dritte Fläschchen wurde zugleich mit dem so vorbereiteten zweiten in den Mittagssonnenschein (im Juli) gestellt; alle drei waren übrigens offen. Nach einer Stunde war das erste fast gar nicht, das zweite (welches die Strahlen nur von der Seite erhielt) ziemlich, das dritte aber sehr stark trübe und undurchsichtig geworden. Dies letztere hatte nämlich die Strahlen von oben aus der Luft unmittelbar in die Flüssigkeit hinein empfangen, wodurch die Oxydation des Zinnoxyduls begünstigt worden war. Ich füllte nun eine dieser Flaschen ganz mit der salzsauren Zinnoxydullösung an, zu welcher ich etwas Alkohol beigemengt hatte, verstopfte die Flasche genau und band sie an einen Nagel vor einem gegen Mittag gelegenen Fenster fest. Gleich anfangs hatte sich ein weißer Präzipitat, nämlich ein Zinnoxydulsubmuriat, in der Flasche zu Boden gesetzt. Dieser weiße Niederschlag wurde im Sonnenlichte allmählich grau und nach einigen Tagen fast schwarz, indem

sich die Säure von ihm abschied, und zuletzt fast (reduziertes) metallisch glänzendes Zinn zurückblieb. Nach acht Wochen war die Flasche von reduziertem metallischen Zinn inwendig so stark bedeckt, daß sie fast ganz undurchsichtig und dunkel schien, wenn man sie, gegen das Licht gehalten, betrachtete. Ich goß nun die Flüssigkeit aus und dagegen etwas Salpetersäure in die Flasche hinein und suchte diese mit der reduzierten Zinnhaut in Berührung zu bringen, da dann dieselbe in weißes Zinnoxyd verwandelt und nitröses Gas mit schwachem Aufbrausen entwickelt wurde.

Wahrscheinlich gehören auch die eisenhaltigen Salmiakblumen in diese vierte Kategorie, da sie, nach *Kasteleyn*s Erfahrung, sich im Lichte dunkel färben. Dies Salz enthält Wasser, und in den Zwischenräumen desselben befindet sich stets, auch wenn man es in einer Flasche einsperrt, atmosphärische Luft.

Es verdient künftig untersucht zu werden, ob nicht bei gleicher Oberfläche die Sauerstoffgasentbindung aus flüssiger Chlorin und Salpetersäure einen Unterschied zeigt, wenn das Licht von oben aus der Luft unmittelbar in diese Flüssigkeiten, oder umgekehrt, und wenn es von der Seite (d. h. aus Glas) unmittelbar in sie hineinfährt. Flüssige Chlorin wird, auch dann, wenn sie nicht mit der Luft in Berührung steht, vom Lichte in Salzsäure und Sauerstoffgas sehr schnell verwandelt. [159] Salpetersäure hingegen scheint vorzüglich dann eine Umwandlung in Sauerstoffgas und salpetrige Säure vom Lichte zu erleiden, wenn die Strahlen aus der Luft oder auch aus dem leeren Raume unmittelbar in sie hineindringen; denn *Priestley* fand, daß diese Säure in ganz angefüllten und wohl verstopften Flaschen keine Veränderung durch das Licht erlitt, während sie sich in damit nur zum Teil gefüllten Flaschen, sowie auch im leeren Raume, beträchtlich färbte. (Experim. and Obs. on diff. Kinds of Air. Vol. III. Sect. 23, ferner Experim. and observ. to various Branches of Nat. Philos. Vol. I. Sect. 1 and Vol. III. Sect. 22.)

Scheele schreibt gleichfalls vor, ein Gläschen nur bis auf Dreiviertel mit starker Salpetersäure zu füllen, um die Zersetzung derselben im Sonnenlichte wahrnehmen zu können (m. s. *Crell*s chem. Ann. 1786. 1. Bd. S. 332). Indessen habe ich doch beobachtet, daß die Zersetzung auch in einer ganz mit Salpetersäure angefüllten und in dieser Säure umgestürzten Glasröhre stattfinden kann. Da aber das sich entbindende Gas

Sauerstoffgas ist, und dieses von der während der Zersetzung gebildeten salpeterartigen Säure absorbiert werden kann, so ist es immer möglich, daß die Zersetzung besser vonstatten geht, wenn das ausgeschiedene Sauerstoffgas sich allmählich entweder im leeren Raume, oder in einer neutralen andern Gasart, diffundiert, folglich weniger Berührungspunkte mit der rückständigen Flüssigkeit hat. Aus dem Umstande, daß die Zersetzung nach *Priestley* und *Scheele* am besten vonstatten geht, wenn sich ein leerer oder mit einem neutralen Gas gefüllter Raum über der Salpetersäure befindet, möchte ich schließen, daß vorzüglich der saure Dampf, der sich von der Flüssigkeit erhebt, vom Lichte zersetzt wird, indem zugleich die rückständige flüssige Säure das ausgeschiedene nitröse Gas absorbiert und sich dadurch gelb färbt. Wenigstens habe ich dieses Gelbfärben im Lichte an einer wenig konzentrierten Salpetersäure wahrnehmen können, ohne daß sich eine Spur von Gasblasen in der Flüssigkeit selbst gezeigt hätte.

§ 40.

Somit wären nun also die nächsten Ursachen des betrachteten merkwürdigen Gegensatzes der chemischen Wirksamkeit des Lichtes erforscht, und das in § 26 aufgestellte Problem findet seine Auflösung durch dieselben. Es kann hierüber kein Zweifel weiter stattfinden, sobald man sich nur von der Richtigkeit der beobachteten Tatsachen, besonders von der des Hauptversuches § 30, überzeugt hat*). Diese nächsten Ursachen

*) Damit dieser Hauptversuch stets gelinge, muß man eine mit dem anthrazothionsauren Eisenoxydul ziemlich gesättigte, oder doch wenigstens nicht eine solche Tinktur anwenden, die gar zu wenig von dem Salze enthält; denn wenn die Tinktur mit sehr viel Alkohol oder Wasser verdünnt ist, so wird sie im Mittagssonnenscheine nicht rot. Heute, am 14. September, stellte ich ein mit einer sehr verdünnten entfärbten Tinktur gefülltes Fläschchen in den Mittagssonnenschein. Die Farbenänderung der Flüssigkeit war nach zwei Stunden so gering, daß ich schon geneigt war, anzunehmen, es sei hierzu ein gewisser Wärmegrad mit erforderlich, welcher die Rötung in den Sommermonaten begünstigen mag. Ich hatte aber noch in einem kleinen Fläschchen eine Portion einer entfärbten mehr konzentrierten anthrazothionsauren Eisenoxydultinktur seit zwei Monaten aufbewahrt. Dies Fläschchen holte ich hervor und fand die Tinktur, obgleich sie in der Flasche mit viel Luft in Berührung gestanden hatte und auch vom Tageslichte (nur nicht vom Sonnenlichte) getroffen worden war, ganz unverändert wasserhell. Ich stellte sie nun heute um 2 Uhr nachmittags in den heiteren Sonnen-

[160] scheinen mir aber selbst noch einer weiteren Analyse fähig zu sein; denn meines Erachtens kann in der Naturwissenschaft jede angegebene Ursache eines Phänomens immer noch weiter analysiert werden, solange sie nicht unmittelbar aus den Grundgesetzen der wirkenden Imponderabilien — den Seelen der Materie, nämlich Gravitation, Magnetismus, Elektrizität — abgeleitet worden ist.

Das erste, was einem als entfernteste Ursache einfallen könnte, die Oxydation des Eisenoxyduls in der entfärbten anthrazothionsauren Eisentinktur zu erklären, wenn nämlich die Lichtstrahlen aus der Atmosphäre unmittelbar in die Flüssigkeit eindringen, ist die Annahme, daß vielleicht der Sauerstoff aus der Luft, mittels der den Strahlen eigentümlichen Bewegung, in die Flüssigkeit selbst hinab und auf das Eisenoxydul gestoßen wird. Obgleich nun allerdings dieser oberflächlichen Erklärung Gründe von Wichtigkeit entgegenzusetzen wären, so spricht doch schon einer der angeführten Versuche so entscheidend dagegen, daß sie gleichsam dadurch in der Geburt erstickt und jede andere Widerlegung überflüssig wird. Dies ist nämlich der Versuch § 33, in welchem ich die Strahlen von unten aus der Tinktur unmittelbar in die Atmosphäre dringen ließ, und dessen ungeachtet die Oxydation (Rötung) erfolgte.

Den letzten Grund des beobachteten chemischen Gegensatzes der Wirkungen des Lichtes so anzugeben, daß er keinem Zweifel weiter unterworfen wäre, scheint mir in der Tat, wenigstens in dem jetzigen Zustande der Wissenschaft, unmöglich. Dies ist leider immer der Fall, wenn bei unseren Forschungen über Naturphänomene die via experimentalis unbetretbar wird, man daher gezwungen ist, sie zu verlassen, und dagegen viam contemplativam einschlagen muß. Erstere führt stets zur Wahrheit, letztere gewöhnlich nur zum Zweifel! Indessen will ich doch hierüber diejenige Ansicht aufstellen, die mir den geringsten Zweifel zuzulassen scheint.

§ 41.

Wir sind nun endlich dahin gelangt, die Frage über die Grundursache des Phänomens so stellen zu können: »Warum

---

schein, in welchem ein Thermometer (weil es windig und kühl war) nur 15° R anzeigte. Um 3 Uhr war diese Flüssigkeit so rot wie Johannistraubensaft geworden.

wird in der anthrazothionsauren Eisenoxydultinktur das Eisenoxydul oxydiert, wenn das Licht aus der Atmosphäre unmittelbar in die Flüssigkeit und aus letzterer in jene eindringt, da doch das Eisenoxyd in der anthrazothionsauren Eisenoxydtinktur, auch wenn die Oberfläche derselben mit der Luft in Berührung ist, vom Lichte desoxydiert wird, wenn nur die Strahlen unter der Oberfläche, aus Glas, unmittelbar in die Tinktur hineinfahren?« [**161**] Um diese Frage zu beantworten, werfe ich eine zweite auf, nämlich: »Sollte nicht allemal, wenn zwei Körper, die chemisch aufeinander wirken können, sich berühren, und von denen wenigstens einer flüssig oder gasförmig ist, eine solche polarische Anordnung (Disposition) in den leicht beweglichen Elementarteilen des letzteren stattfinden, mittels welcher sie die möglichst größte elektrische Spannung mit den Elementarteilchen des berührenden Körpers eingehen?« In der Beantwortung dieser letzteren Frage liegt zugleich die der ersteren. Der positive Pol der Batterie geht mit dem elektronegativen Sauerstoffe des Wassers die größte elektrochemische Spannung ein, und ebenso der negative Pol mit dem elektropositiven Wasserstoffe. Die Elementarteile des Wassers nehmen daher zwischen den Polen der Säule eine solche polarische Disposition (Anordnung) untereinander an, daß sie den Sauerstoff dem + Pole und den Wasserstoff dem — Pol zukehren (Ann. de Chim. Tome 58). Treten Säuren, d. h. elektronegative Körper, in Berührung mit Wasser, oder befinden sie sich im letzteren aufgelöst, so ordnen sich wahrscheinlich die Elemente des Wassers dergestalt, daß der Wasserstoff den Säuren zu-, hingegen der Sauerstoff von ihnen abgekehrt wird. Ohne Zweifel trägt diese polarische Disposition dazu bei, daß oxydable Substanzen sich in flüssigen Säuren auf Kosten des Wassers oxydieren und den Wasserstoff gasförmig entwickeln. Gerade das Entgegengesetzte muß in den Kalilösungen stattfinden. In diesen muß der Sauerstoff dem elektropositiven Kali zu- und dagegen der Wasserstoff des Wassers von letzterem abgekehrt sein. Daher kann sich der Wasserstoff leicht auf hydrogenierbare Körper, als z. B. Jodin, Schwefel, Phosphor, werfen, und mit ihnen Wasserstoffverbindungen darstellen, auch würde sich der Sauerstoff des Wassers unfehlbar entwickeln, wenn er nicht mit denselben Körpern gleichfalls Verbindungen einzugehen fähig wäre, welches mit dem Wasserstoffe weit seltener der Fall ist. Diese polarische Disposition der Elementarteile des

Wassers scheint mir auch das Charakteristische der Säuren und Kalien zu sein, wie ich schon im 9. Bande von *Schweiggers* Journal S. 331 es angedeutet habe.

Es ist daher wahrscheinlich, daß das Analoge stattfindet, wenn flüssige Körper mit Gasen in Berührung geraten, und daß sich z. B. in der anthrazothionsauren Eisenoxydultinktur die Elementarteile des Salzes an der äußersten Horizontalschicht der Flüssigkeit, da wo sie mit der Luft in unmittelbarer Berührung steht, dergestalt polarisch ordnen, daß das elektropositive Eisenoxydul dem elektronegativen Sauerstoff der Luft zugewandt und dagegen die elektronegative Anthrazothionsäure von der Luft abwärts gekehrt wird. Wenn nun das Licht, das beide Elektrizitäten in sich schließt, mit in die Sphäre der wirkenden Elemente tritt, und die Polarität letzterer bis auf einen gewissen Grad steigert, so muß das unmittelbar mit dem Sauerstoffe in Berührung stehende Oxydul zuerst oxydiert werden, indem zugleich eine Vereinigung der frei werdenden +E und —E zu indifferenten Eletrizitäten dabei stattfindet, obwohl dabei keine Wärme bemerkbar ist.

[**162**] In dieser polarischen Anordnung der Elementarteile der sich gegenseitig berührenden und aufeinander einwirkenden Körper möchte auch wohl der wahre Grund zu suchen sein der entgegengesetzten Wirkungen der angehäuften indifferenten (d. h. Hitze) und der getrennten elementarischen Elektrizität, welche beide z. B. sowohl das zersetzte Wasser zusammenzusetzen, als auch das zusammengesetzte zu zersetzen vermögen.

Über Elektrochemie [1])[25]).

§ 42.

So weit vermochte ich in der Analyse des neuen und merkwürdigen Gegensatzes der chemischen Wirkungen des Lichtes fortzuschreiten, die es auf gewisse Flüssigkeiten ausübt, je nachdem es entweder aus nichtoxydierenden Substanzen (z. B. Glas) oder aus der Luft unmittelbar in dieselben und aus letzteren in die Luft hineindringt. Sollte man die zuletzt geäußerte Ansicht, die polarische Anordnung der Elementarteile der sich gegenseitig berührenden chemisch aufeinander wirkenden Körper betreffend, bloß für eine Hypothese halten, so muß man wenigstens gestehen, daß die Tatsachen mit dieser Hypothese vortrefflich übereinstimmen.

Überhaupt ist das ganze elektrochemische System zwar als eine höchst wahrscheinliche, aber nicht völlig erwiesene Ansicht zu betrachten; denn bis jetzt hat weder *Davy*, noch irgend ein anderer, jemals diejenige Elektrizität am Elektrometer nachgewiesen, die sich in den Verbrennungs- und andern chemischen Prozessen in so ungeheurer Menge entwickelt, daß sie dem Auge oft als das lebhafteste Licht und dem Gefühle als die zerstörendste Hitze kund wird. Den Grund, warum man bei allen diesen Phänomenen keine der Intensität der Wirkung auch nur einigermaßen entsprechende Elektrizität am Elektrometer wahrzunehmen vermag, habe ich schon 1807 im 63. Bande der Annales de Chimie S. 24 und 25 (bei Gelegenheit der Untersuchung der Metallniederschläge) nachgewiesen. Es ist nämlich kein anderer als der, daß man die in chemischer Wechselwirkung begriffenen Elementarteile der Körper gleich einer durch einen **Leiter geschlossenen** galvanischen Kette zu betrachten hat. Dieser Leiter ist in vielen Fällen das Wasser, in andern die angehäufte indifferente Elektrizität selbst, welche letztere jeden Körper in einen Leiter umzuwandeln vermag. Wäre der angegebene Grund besser beachtet worden, so würde man den Beobachtungen, daß Schwefel mit Kupfer geschmolzen, oder Sauerkleesäure mit Kalk berührt, einige Anzeigen von Elektrizität am Elektrometer geben, keine so große Wichtigkeit beigemessen haben, die ihnen meines Erachtens ganz abgeht, weil sie nur Beispiele von der Elektrizität der sich berührenden Massen, keineswegs aber Beispiele von der Elektrizität der sich berührenden heterogenen Elementarteile der Körper liefern, folglich nicht zur Sache gehören.

§ 43.

Berzelius behauptet, daß »Körper, welche gegeneinander nur sehr schwache Verwandtschaften äußern, oder, was in vielen Fällen damit übereinstimmt, beinahe gleiche Verwandtschaft zu dem Sauerstoffe haben, kaum bemerkbare Spuren von verteilter Elektrizität hervorbringen« (m. s. *Schweiggers* Journal. Bd. VI. S. 125 und 126). [**163**] Dieser Satz ist nur insofern wahr, als man unter »verteilter Elektrizität« die der **Elementarteile** der Körper versteht.

Berzelius bezeichnet aber mit diesem Ausdrucke, wie man aus dem vorangehenden (a. a. O.) deutlich ersieht, die verteilte

Elektrizität der **Massen** der Körper, und insofern scheint mir die Behauptung dieses berühmten Chemikers ungültig zu sein. Zwei Glasplatten z. B. haben zueinander keine Verwandtschaft, sie haben auch keine zum Sauerstoffe, und dessen ungeachtet werden beide, gegeneinander gerieben, stark elektrisch, die eine positiv, die andere negativ (m. s. Tentamen Theoriae Electricitatis etc. auct. Aepino, p. 63—66). Es scheint nicht einmal nötig, sie gegeneinander zu reiben, die Berührung reicht hin; denn *Aepinus* sagt (l. c. p. 64): »Compositis seu junctis rursus laminis, statim electricitas extinguitur, mox autem ipsis denuo separatis, in utraque resuscitatur, atque repetere hoc licet innumeris fere vicibus«. Nicht nur Glasplatten, sondern auch Platten von andern Materien, z. B. aus Schwefel oder Metall, miteinander in Berührung gebracht, vermögen dies Phänomen hervorzubringen, ohne daß hierzu erforderlich wäre, daß die sich berührenden Substanzen zum Sauerstoffe eine ungleiche, oder auch zueinander eine merkliche Verwandtschaft haben (l. c. p. 65). *Aepinus* glaubte, daß immer eine der angewandten Materien idioelektrisch sein müsse; seit aber *Volta* das Elektrometer besserte, weiß man, daß dies keine notwendige Bedingung ist. Geschmolzener Schwefel, in eine zinnerne oder messingene Schale gegossen, wird nach *Aepinus* bald positiv, bald negativ elektrisch (p. 67), obgleich die in Berührung kommenden Massen dieselben bleiben*). Welche chemische Affinität hat wohl Glas zu einem Katzen- oder andern feinen Fell? Und doch werden beide, gegeneinander gerieben, ziemlich stark elektrisch, das erstere negativ, das letztere positiv. Blei und Schwefel haben dagegen eine große Verwandtschaft zueinander und stehen dessen ungeachtet in der elektrischen Spannungsreihe sehr nahe beieinander, und glattes Glas und rauhes Glas stehen in dieser Reihe weit voneinander ab, geben folglich weit stärkere Elektrizität als Blei und Schwefel, obwohl sie weder zueinander, noch auch zum Sauerstoffe, irgend eine Verwandtschaft äußern (*Priestleys* Gesch. d. Elektr. p. 148).

Selbst die chemische Affinität der Leiter zueinander steht keineswegs im Verhältnis mit der elektrischen Verteilung, die zwischen ihren sich gegenseitig berührenden **Massen** stattfindet. Zink, Blei, Zinn, Eisen, Wismut,

*) M. vgl. auch *Voltas* meteorologische Briefe. Leipzig 1793. I. p. 257.

Kobalt, Arsenik, Kupfer, Platina usw. haben zu Graphit (und mehrere dieser Metalle selbst zu den Elementen des Graphits) keine merkliche Verwandtschaft, sie haben sie auch nicht zum Magnesiumoxyd; dennoch werden sie, mit den beiden zuletzt genannten Körpern in Berührung gebracht, stark elektrisch (*Ritters* System p. 110); [**164**] ja diese elektrische Verteilung wird mit mehreren der genannten Körper gewiß in einem höheren Grade stattfinden, als wenn Kupfer mit Schwefel oder Kalk mit Sauerkleesäure in Berührung geraten. Gemeine Kohle (d. h. solche, die tüchtig geglüht und dann in freier Luft allmählich kalt geworden ist), die man, den Diamant ausgenommen, als die möglichst reinste betrachten kann, wird, nach *Volta*, mit Gold, Silber, Platin, Kupfer, Messing, Spießglanz, Zinn, Blei, Zink in Berührung gebracht, negativ elektrisch, während diese Metalle dagegen positiv elektrisch werden, und doch hat diese Kohle eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoffe, als die meisten dieser Metalle, und müßte also gerade umgekehrt positiv und letztere müßten dagegen negativ elektrisch werden, wenn es nämlich in aller Strenge wahr wäre, daß ein Körper um so elektropositiver ist, je größere Verwandtschaft er zum Sauerstoffe besitzt (m. s. *Brugnatelli* in *Gehlens* Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. II. p. 557). Der Diamant, den man als die reinste und dichteste Kohle betrachtet, wird mit fast allen andern Körpern elektropositiv, und der Schwefel, dessen Verwandtschaft zum Sauerstoffe nicht auffallend geringer, als die der Kohle zum Sauerstoffe, ist, wird dessenungeachtet, unter allen andern festen Körpern, mit dem Diamant im höchsten Grade negativ, während letzterer positiv elektrisch wird. (M. s. *Herberts* Theoria phaenomenor. electricor. p. 163 und 164, wo es in der daselbst befindlichen Tafel am Ende derselben heißt: »Gemmae universim, quantum duritie praestabant, tanto remotiorem a negativis in positivorum ordine locum sortiebantur: Gemmarum maxime positivus est Adamas; — [fit tamen ipse negativus cum pilis Cati-Cyprii].« Zu Anfang dieser Tafel steht der Schwefel als der allernegativste Körper. M. s. auch *Ritters* System p. 250—252.)

§ 44.

Aus allen diesen Beobachtungen wage ich es, gegen *Berzelius* und *Davy*, zu schließen: daß das elektrische Verhalten der Massen der Körper zueinander wenigstens

nicht immer im Verhältnis steht mit dem elektrischen Verhalten ihrer in chemischer Wechselwirkung begriffenen **Elementarteile.** Ich möchte hinzusetzen, daß nur in den wenigsten Fällen die Elektrizität der sich berührenden Massen, ihrer Natur und Intensität nach, eine Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten dieser Massen gewährt. *Davy* hat es sich vorzüglich angelegen sein lassen, das diesem Entgegengesetzte durch eine Menge von ihm beobachteter Tatsachen zu erweisen (in dessen Abhandlung über einige chemische Wirkungen der Elektrizität in *Gehlen*s Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. V. p. 33); es würde aber dieser ausgezeichnete Chemiker gewiß wenigstens ebenso viele Ausnahmen, die seiner Ansicht entgegen sind, haben finden können, wenn es in seinem Plane gelegen hätte, dieselben mit eben dem Eifer und Scharfsinn aufzusuchen, als er es in betreff derjenigen Tatsachen getan hat, die seine Ansicht bestätigen. [**165**] Solange man also die vielen Ausnahmen, die hier stattfinden, nicht gehörig erklärt, solange man nicht imstande ist, bestimmt anzugeben, warum es Ausnahmen gibt, solange ist, glaube ich, der so wichtige Schluß, daß die Elektrizität das Bedingende des Chemismus sei — wenn man nämlich auf keine zuverlässigere Weise, als durch Beobachtung des elektrischen Verhaltens der **Massen** der Körper (das eben jene Ausnahmen zuläßt), zum Zweck gelangte — höchst problematisch. Übrigens beweisen Herrn *Davy*s Versuche (a. a. O.) nur so viel, daß Substanzen, deren Elementarteile zueinander chemische Affinität äußern, auch, miteinander in Berührung gebracht, elektrisch werden, und zwar derjenige positiv, der im Kreise der Säule (nachdem die chemische Verbindung erfolgt ist) am —Pol, und der andere negativ elektrisch, der am + Pol der Säule erscheint. Sie beweisen aber durchaus nicht umgekehrt, daß alle Körper, die miteinander elektrisch werden, auch chemische Affinität*), und zwar im Verhältnis ihres Elektrischwerdens zueinander, haben, und

---

*) Auch *Bergmann* hat ähnliche Versuche, wie *Aepinus*, mit zwei Glasplatten angestellt; m. s. Opuscula ph. et ch. edit. Hebenstr. Vol. V. p. 386. Er sagt daselbst: »Denique notandum est me diversa vitra ex tenuioribus praesertim, reperisse, quae, cum ex eadem tabula et juxta se resecta essent, tamen contrarias semper electricitates ostenderent: ita ut altera pagina, sive fricaret, sive fricaretur, semper +, altera autem semper — haberet.«



noch viel weniger sind jene Versuche imstande, zu beweisen: daß die Elektrizität das Bedingende jeder chemischen Erscheinung sei. Auch scheint es mir in der Tat sonderbar, wenn man wirklich glauben könnte, daß die, verhältnismäßig gegen die chemische Wirkung, so äußerst schwachen Elektrizitäten, die Herr *Davy*, z. B. bei Berührung des Kupfers mit geschmolzenem Schwefel, kurz vor dem Eintritt ihrer gegenseitigen Verbindung, mittels höchst empfindlicher Elektrometer, wahrgenommen hat, die bedingende Ursache der chemischen Vereinigung dieser Substanzen sei (m. s. *Gehlens* Journ. Bd. V. p. 45), da doch, während dieselbe zwischen nur mittelmäßig großen Massen dieser Körper erfolgt, sich mehr Licht und Wärme entwickelt, als die größte Elektrisiermaschine in gleicher Zeit zu geben imstande ist, und diese erstaunlich heftige Wirkung eine wenigstens ungeheuer viel mächtigere Ursache voraussetzt *).

§ 45.

Bis jetzt ist die Polarelektrizität, als **bedingende Ursache**, nur für eine Klasse **chemischer** Phänomene wirklich **erwiesen**, nämlich für die Niederschlagung (in dendritischer Gestalt) der Metalle aus ihren Auflösungen durch andere Metalle. [**166**] Den Beweis aber, nebst der Erklärung des Phänomens, habe ich im 63. Bande der Annales de Chimie (in meiner Abhandlung: de l'influence de l'électricité galvanique sur etc. 1807) auf eine solche Art geliefert, daß, vorausgesetzt das Wasser bestehe aus Sauerstoff und Wasserstoff (woran wohl nicht zu zweifeln ist), eine gegründete Einwendung durchaus unmöglich wird. Ich habe mich dabei nicht, wie Herr *Davy*, des Elektrometers

*) Ich erinnere mich, einst beobachtet zu haben, daß ein Stückchen Zink von ungefähr 70 Quadratlinien Oberfläche, aus einer Silbersalpeterlösung, in einer Stunde mehr Silber präzipitierte, als eine aus 100 Plattenpaaren bestehende Säule, deren Oberfläche zusammengenommen ungefähr 90000 Quadratlinien betrug, in derselben Zeit am —Pol reduzierte. Wenn es daher gelänge, die Kräfte, die in der chemischen Sphäre wirken, nach Willkür zu dirigieren, wenn es gelänge, chemische Batterien zu konstruieren, wie würde nicht dann schwinden die jetzt bewunderte Macht der größten *Volta*schen Batterien gegen die bis jetzt nur denkbare Macht dieser vielleicht noch zu entdeckenden? —

bedient, welches mir für diesen Fall nichts geleistet hätte, wohl aber habe ich auf die bei diesen metallischen Arborisationen stattfindende **actio in distans** vorzüglich aufmerksam gemacht und überzeugend dargetan, daß sie nicht anders, als durch eine kontinuierliche elektrochemische Polarität der Elementarteile der Flüssigkeit erklärt werden kann*).

---

*) Obgleich *Wollaston*, *Ritter* und *Sylvester* schon vor mir wahrgenommen haben, daß in der einfachen galvanischen Kette das gefällte Metall sich nicht an dem elektropositiven (sich oxydierenden und auflösenden), sondern an dem elektronegativen absetzt und somit auch schon auf die galvanische Natur des Phänomens hingedeutet haben, wofür auch eine Beobachtung von *Bucholz* noch überzeugender sprach (*Gehlens* Neues Journ. f. Chem. Bd. III. p. 423), so war die Sache doch noch zweifelhaft und unerklärt geblieben, und selbst *Sylvester*, der 1806 (Journ. f. Chem. Bd. I. p. 540) den bis dahin überzeugendsten Versuch dafür lieferte (also ein Jahr später, nachdem ich die Metallarborisationen am —Pol der Batterie durch die Polarität der Elementarteile erklärt, und einige Monate **früher**, als *Brugnatelli*, bewiesen hatte, daß Wasser und zersetzbare Flüssigkeiten am +Pol oxygeniert, am —Pol hingegen hydrogeniert werden, welches ganz gegen die damals herrschende Meinung war), nahm an, daß während das Oxygen des Wassers vom Zink (+Metall) aufgenommen wird, das Hydrogen desselben — »unsichtbar durch die Flüssigkeit hindurch zum Platindraht (—Metall) geführt werde« — a. zuletzt a. O., welche Annahme denn wahrlich beurteilen läßt, bis zu welchen verzweifelten Mitteln der menschliche Geist zuweilen seine Zuflucht nimmt, wenn er keinen andern Ausweg kennt! *Davy*, der geneigt war, und es noch jetzt, aber freilich ohne zureichenden Grund, ist, das Wasser für einfach zu halten (dess. Elemente, deutsche Übers. Bd. I. p. 151 und 453), sagte (schon 1800), diese Annahme betreffend: »and such an assumption is incommensurable with all known facts« (*Nichols*. Journ. Bd. IV. p. 400). *Ritter* hielt das Wasser für einfach (dess. Abhandl. Bd. II. p. 311), und als er im September 1806 das Phänomen der Metallniederschläge zu erklären suchte, schlüpfte er mit folgenden naiven Worten über das Wichtigste (die actio in distans) hinweg: »daß aber endlich hier Oxygen und Hydrogen in größeren Entfernungen voneinander erscheinen, als bei bloß einem Metalle (welches letztere er auch nicht erklärte), dächte ich, müßte den geringsten **Kummer** machen« (Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. I. p. 410). Was nun *Ritters* Versuche, welche die Einfachheit des Wassers beweisen sollen, anbetrifft, so verweise ich auf die von mir für dergleichen Fälle im allgemeinen gegebene Widerlegung (Ann. de Chim. Juillet 1807. p. 30). — Vor Erscheinung meines ersten Aufsatzes (Rom 1805), der im April des darauf folgenden Jahres in den Annales de Chimie abgedruckt wurde[25]), ist meines Wissens niemand auf die Idee gekommen, daß bei der galvanischen Wasserzersetzung

[**167**] Diesen Beweis, diese Erklärung und die oben (§ 42) erwähnte Ursache, warum die Elektrizitäten, während der chemischen Einwirkung, nicht am Elektrometer wahrnehmbar sind, kann man, meines Erachtens, mit Recht als die wahren Grundpfeiler des elektrochemischen Systemes betrachten. Sie berechtigen uns, wenigstens mit großer Wahrscheinlichkeit analogisch zu schließen, daß das, was in einer Klasse **chemischer** Phänomene die **wirkende Ursache** oder das Bedingende ist, es wohl auch in **allen andern** chemischen Phänomenen sein muß. Wollte man aber das elektrochemische System vorzugsweise auf das von *Davy* beobachtete elektrische Verhalten der Massen der Körper, die zueinander chemische Affinität äußern, **gründen**, so würde der Grund schwerlich die Last des Gebäudes zu tragen imstande sein, und es stürzt in Trümmer zusammen, wenn man nur an irgend eine Erfahrung aus dem Stegreif genommen erinnert; z. B. daß, nach *Wilke*, geschmolzener Schwefel, in gläsernen Gefäßen ausgegossen, negativ elektrisch wird, während das Glas, das doch zum Sauerstoffe gar keine Affinität, der Schwefel hingegen zu diesem Körper eine sehr starke hat, positiv elektrisch wird; m. s. *Priestl.*

---

die Elementarteile dieser Flüssigkeit selbst eine den Elementen der Säule gleiche Polarität annehmen, und mittels derselben ein wechelseitiger Austausch unter ihnen stattfinden muß. Diese Theorie habe ich auch bei der Erklärung der auf chemischem Wege bewirkten Metallniederschläge angewandt und entscheidende Versuche für die Wahrheit derselben angeführt (a. a. O. Juillet 1807).

Wenn daher vor kurzer Zeit ein gewisser Physiker mittels eines Mikroskops, äußerst deutlich bemerkt haben will, daß die durch Kupfer gefällten Silberdendriten nicht durch Juxtaposition, sondern, wie er sagt: »auseinander heraus, ganz und gar wie eine Pflanze«, wachsen — so entsteht gleich anfangs die Frage, ob sie wachsen wie das Holz, oder wie die Rinde der Dikotiledonen (oder wie der Stamm der Monokotiledonen)? Übrigens muß ich bedauern, daß jener Physiker meine angeführten Aufsätze in den Annales de Chimie entweder nicht im Original gelesen oder sie nicht verstanden hat, und ich kann ihn höchstens nur seines übernatürlichen Scharfsehens, gewiß aber nicht, in dieser Angelegenheit, seines Scharfsinnes wegen preisen. Zwar hat er später selbst bekannt, daß er früher über einen Gegenstand schrieb, von dem er gerade das Wichtigste nicht verstanden hatte; dessen ungeachtet fährt er fort, Einwendungen gegen die elektrochemische Theorie der Metallniederschläge zu machen! — ?

Gesch. d. Elektr. p. 417, ferner vergl. m. *Voltas* meteorolog. Briefe. Leipz. 1793. Bd. I. p. 257. Endlich hat auch Herr Prof. *Pfaff* durch sorgfältig angestellte Versuche längst gezeigt, daß das elektrische Verhalten der Massen selbst solcher Körper, die chemisch aufeinander zu wirken vermögen, keineswegs beständig im Verhältnis steht mit dem elektrischen Verhalten ihrer Elementarteile im Kreise der *Volta*schen Säule; und sehr richtig sagt dieser scharfsinnige Beobachter: »daß Herr *Davy* zu rasch aus einzelnen Versuchen allgemeine Folgerungen gezogen hat«; m. s. *Gehlens* Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. V. p. 87. Zink, Zinn, Silber, Kupfer werden, nach *Pfaff*, mit konzentrierter Salzsäure negativ und letztere positiv elektrisch. Silber, Eisen, Zink, Zinn werden gleichfalls, mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht, negativ, das Zinn wurde auch in einem Versuche mit höchst konzentrierter und wasserklarer Schwefelsäure negativ, die Säure hingegen positiv, ja sogar mit der oxydierten Salzsäure (flüssige Chlorin) wurden Gold, Zinn, Zink negativ und die Säure positiv elektrisch; a. a. O. p. 103—105. [**168**] Eine so große Menge von Anomalien berechtigt mich, zu schließen, daß Herrn *Davys* Beobachtungen, das elektrische Verhalten der Massen solcher Körper betreffend, die unter gewissen Bedingungen chemisch aufeinander zu wirken fähig sind, wohl zum Teil mit zur Bestätigung des elektrochemischen Systems, nur nicht zur **Begründung** desselben (wie es *Berzelius* in *Schweigg.* Journ. Bd. VI. p. 125 und andere Chemiker geglaubt haben) dienen können, indem die Niederschlagung der Metalle aus ihren Auflösungen mittels anderer Metalle, und die dabei stattfindende actio in distans, die mit dem gewöhnlichen Begriffe von chemischer Affinität durchaus unverträglich ist, uns weit überzeugendere Beweise dafür liefern.

§ 46.

Man hat die Frage aufgeworfen, wie denn die Polarelektrizität (Galvanismus) das Bedingende des Chemismus zu Anfang der Metallniederschlagung sein kann, ehe noch das zu fällende Metall auf dem fällenden reduziert worden ist? Es ist aber leicht einzusehen, daß, da die Auflösung, aus welcher das gelöste Metall mittels des fällenden gefällt werden soll, aus den **Elementarteilen mehrerer heterogener** Körper

zusammengesetzt ist, nämlich zum wenigsten aus den Elementarteilen des Wassers, der Säure und des Oxydes, hier nicht nur alle, sondern mehr Bedingungen erfüllt sind, als nötig wären, um mit den Elementarteilen des fällenden Metalls eine galvanische Kette hervorzubringen. In der Flüssigkeit selbst muß schon, mittels der darin befindlichen heterogenen Elementarteile, ein beständiger Galvanismus tätig sein, der sich nur deshalb durch keine chemische Erscheinung äußert, weil alle dabei wirksamen elementarelektrischen Kräfte im **Gleichgewichte** sind. Dies Gleichgewicht bedarf nur einer **Störung**, und sogleich tritt der chemische Effekt unfehlbar hervor. Die Ausscheidung eines gelösten Metalles mittels eines andern muß daher allemal dann stattfinden, wenn die Summe der diese Ausscheidung begünstigenden elementarelektrischen Kräfte **größer** ist, als die Summe der elementarelektrischen Kräfte, welche jener Ausscheidung entgegenwirken. Dieser Ausdruck ist allgemein, und ich brauche die verschiedenen zwischen den Elementarteilen wirkenden elektrischen Spannungen wohl nicht einzeln zu nennen; es gibt deren so viele, als es in der Flüssigkeit da, wo sie vom präzipitierenden Metalle berührt wird, heterogene Elementarteile gibt, die sich gleichfalls berühren, d. h. in die Sphäre der polarelektrischen Wirksamkeit geraten. Obige Frage enthält also in der Tat gar keine Einwendung gegen den von *Ritter*, *Sylvester* und mir gelieferten Beweis, daß der Galvanismus das Bedingende der Metallarborisationen ist. Sie ist von Personen als Einwurf bekräftet worden, die den Galvanismus nur zwischen heterogenen Massen sich wirksam dachten und ihn (ich weiß nicht warum) zwischen heterogenen Elementarteilen nicht zugeben wollten. Beiläufig glaube ich hier noch anführen zu müssen, daß der eben erwähnte beständige Galvanismus, der zwischen den heterogenen Elementarteilen in einer Flüssigkeit stattfinden muß, selbst wohl der wahre Grund des Flüssigkeitszustandes sein möchte. [**169**] Dies wird mir daraus wahrscheinlich, daß, wenn man irgendeiner Flüssigkeit dasjenige entzieht, was den Galvanismus bedingt, nämlich die Wärme oder indifferente Elektrizität, sie durchaus erstarren (gefrieren) muß, und daß man dagegen jeden festen Körper flüssig machen kann, wenn man ihm dasjenige erteilt, was den Galvanismus zwischen seinen Elementarteilen rege macht (nämlich Wärme). Da die Elementarteilchen einer

solchen Flüssigkeit von den zunächst liegenden Elementarteilchen nach allen Seiten polarisch angezogen und abgestoßen werden, so kann vielleicht ein beständiger Austausch der heterogenen Elemente, den man durch einen elementar-polarischen Zirkel (etwa so $\begin{smallmatrix} & + & \\ + & & + \\ & + & \end{smallmatrix}$) vorstellen könnte, in derselben stattfinden, und darin möchte auch wohl der Grund zu suchen sein, warum eine Flüssigkeit nur durch ihre Höhe und nicht durch ihre Masse auf einen gegebenen Teil der Basis einer aus ihr gebildeten Säule zu drücken vermag. Man könnte dagegen zwar einwenden, daß auch einfache Körper flüssig werden können; hierauf aber erwidere ich, daß diese Körper (z. B. die Metalle) höchst wahrscheinlich nicht wirklich einfach sind, und zum wenigsten das $+E$ oder $-E$ chemisch gebunden enthalten. Wenn wir uns ein Atom Wasser so $\overset{\frown}{+-}$ versinnlichen, und mit $-$ den Sauerstoff, mit $+$ hingegen den Wasserstoff bezeichnen, so werden wahrscheinlich die Elemente eines zweiten, dem ersteren beigefügten Atomes, sich nach polarelektrischen Gesetzen, nämlich so $\pm\ \mp$, ordnen. Dies ist aber gerade die Stellung, in welcher ein immerwährender wechselseitiger Austausch der Elementarteile des Wassers stattfinden kann, und dies kann das Wesentliche seiner Flüssigkeit bei einer Temperatur sein, welche hinreicht, den erforderlichen Grad polarelektrischer Spannung zu unterhalten. Wenn das Wasser gefriert, mag wohl die polarische Anordnung dieselbe bleiben, nur findet der wechselseitige Austausch der Elementarteile nicht mehr statt.

Das Glühen der Körper scheint mir gleichfalls ein polarelektrischer Prozeß zu sein, jedoch ist hierzu kein wechselseitiger Austausch ihrer (ponderablen) Elementarteile erforderlich, und beim Glühen fester Körper ist derselbe sogar unmöglich. Die Elementarteile eines jeden (auch für einfach gehaltenen) Körpers haben ohne Zweifel ihre elektrischen Pole, durch welche sie zusammen kohärieren. Wird nun mittels der Hitze die elektrische Polarität gesteigert, so muß endlich, nachdem die Teilchen der Masse gehörig auseinander getrieben (ausgedehnt) worden sind, ein Moment eintreten, in welchem sich die an den Polen aus der Hitze ausgeschiedenen Elektrizitäten wieder, mit gleichzeitiger Überwindung eines gewissen Hindernisses, gegenseitig verbinden; m. s. meine Abhandlung

in *Schweigg.* Journ. Bd. XIV. Die Elektrizitäten sind natürlich nicht an der Masse des Körpers wahrnehmbar, weil die indifferente Elektrizität (Hitze) erst zwischen den Polen der **Elementarteile** ausgeschieden und an denselben gebunden wird. Bei einer Übersättigung der Pole mit den Elektrizitäten müssen letztere sich wiederum zu Wärme oder Licht vereinigen. — Sollten sich diese Ideen ins Künftige bewähren, so könnten sie auch dazu dienen, das Reich des Toten dem Lebendigen zu vindizieren.

[**170**] § 47.

Bis jetzt ist meines Wissens kein Beispiel bekannt, daß ein Metall im reinen Zustande sich selbst aus seiner gleichfalls reinen in allen ihren Teilen gleichmäßig konzentrierten Auflösung regulinisch ausgeschieden hätte (m. s. *Ritter* in *Gehlens* Neuem Journal Bd. IV. p. 261). Ich habe einen Stift des reinsten, aus dem Hornsilber reduzierten Silbers in einer säurefreien und auch in einer andern mit etwas Säure geschärften Lösung von reinen Silbersalpeterkristallen in Wasser einige Tage stehen lassen, ohne daß sich die mindeste Spur einer Reduktion gezeigt hätte. Wenn ich einige Tropfen von derselben Lösung auf einer blanken Platte desselben chemisch reinen Silbers an freier Luft allmählich verdampfen ließ, so erhielt ich kristallisierten Silbersalpeter unverändert wieder; es zeigte sich aber am Rande des verdampften Tropfens eine Schwärzung der Silberplatte, welche entweder einer Oxydation des Silbers oder auch einer Spur von Reduktion zugeschrieben werden kann. Falls das letztere stattfand, so kann dies ohne Zweifel nur daher rühren, dass die verdampfende Flüssigkeit am Rande allmählich konzentrierter, als nach der Mitte zu, werden mußte, und somit eine *Bucholz*sche Kette aus zwei Flüssigkeiten (Leitern der zweiten Klasse) und einem Leiter der ersten Klasse entstehen konnte. Ich habe mich jedoch von der Reduktion nicht deutlich überzeugen können und glaubte, daß die Schwärzung von Oxydation herrührte durch den Sauerstoff der Luft, da, wo sie mit der Lösung in Berührung stand, oder auch durch die freie Säure der Flüssigkeit veranlaßt. Diese Schwärzung war vorzüglich dann sichtbar, wenn die Lösung etwas freie Salpetersäure enthielt. Auf jeden Fall bleibt es gewiß, daß reines Silber sich selbst, aus einer Auflösung, die in allen ihren

Teilen gleichmäßig konzentriert ist, und die nicht verdampfen kann, durchaus nicht regulinisch auszuscheiden vermag, ebenso wenig, als dies der Fall mit Zinn ist, das, nach *Ritter* (a. a. O.), kein metallisches Zinn aus einer Zinnauflösung gleicher Konzentration auszusondern vermag. Wenn aber das Silber kupferhaltig, oder ein anderes Metall ihm beigemengt ist, sei es auch nur in höchst geringer Menge, so kann die Silberausscheidung allerdings stattfinden; ja ich habe bemerkt, daß man das reine Silber nur mit Kupfer oder besser mit Zink zu reiben braucht, so wird an der geriebenen Stelle, beim nochmaligen Eintauchen in die säurefreie Silberlösung, sogleich das gelöste Silber regulinisch abgesondert, nur dauert die Wirkung nicht lange. Die Oxydabilität eines sehr oxydablen Metalles wird durch eine gewisse verhältnismäßige chemische Beimengung eines wenig oxydierbaren Metalles nicht nur nicht — wie man es nach den gewöhnlichen Begriffen von chemischer Affinität erwarten sollte — vermindert, sondern sie wird erhöht, welches mir offenbar zu beweisen scheint, daß die Elementarteilchen der Körper, selbst nach erfolgter chemischer Verbindung, eine gegenseitige elektrische Spannung beibehalten, und daß die atomistische Vorstellung von den Verbindungen der Körper die richtige ist, für welches letztere auch die *Dalton-Berzelius*sche Proportionslehre höchst überzeugende Beweise liefert. [171] So z. B. fand ich einst, daß eine käufliche sehr schwache Salzsäure, die ein wenig Eisenoxyd enthielt und dadurch ein gelbliches Ansehen angenommen hatte, mit Zink nur in sehr geringer Menge Wasserstoffgas entband, daß aber diese Gasentbindung mit der größten Heftigkeit erfolgte, als ich dieselbe Säure auf flüssiges Quecksilber goß, welches einige Tage mit einem Zinkstab in Berührung gestanden hatte, und aus welcher ich den Zinkstab, ehe ich die Säure hinzugoß, herausgenommen hatte. Dies Quecksilber enthielt nämlich Zink in sich aufgelöst.

§ 48.

Ich füllte eine zwei Zoll hohe Glasröhre, die an ihrem unteren Ende mit Siegellack verstopft war, zur Hälfte mit einer konzentrierten Lösung der Silbersalpeterkristalle in Wasser an, tauchte den oben erwähnten Stift von chemisch reinem Silber hinein (der ebenso hoch wie die Glasröhre war) und ließ nun vorsichtig, den Stift entlang, reines Wasser hineinlaufen.

Nach 48 Stunden fand ich an dem unteren Teile der Röhre, am Glase, zwei bis drei Linien hohe Silberdendriten, deren Wurzel von der untersten Spitze des Stiftes ausging, und deren Zweige sich nach oben hin richteten und in dieser Richtung später fortwuchsen. Der Hydrogenpol war also am untersten Ende des Stiftes, da, wo die Flüssigkeit am meisten konzentriert sein mußte; der Oxygenpol mußte sich am oberen Teile befinden; auch sah ich mittels der Lupe zwei bis drei bräunliche Zonen am oberen Teile des Silberstiftes. Das Merkwürdige hierbei ist, daß sich die Silberdendriten am Glase und nicht am Silber selbst angelegt hatten, obwohl die Wurzel der Dendriten mit dem Silberstifte unmittelbar zusammenhing. Die zuerst präzipitierten Teilchen dienten den nachfolgenden zur Unterlage, und alle ausgeschiedenen Silberteilchen bildeten ein Continuum mit dem unteren Teile des primitiven Silberstiftes*). Es mußte aber offenbar hier die Polarität der Elementarteilchen mitgewirkt haben, weil die ausgeschiedenen Silberteilchen eine Tendenz zeigten, sich von dem Silberstifte ab- und dem Glase zuzukehren. Dies Beispiel gehört zu den von *Ritter* (a. a. O., ferner im Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. I. p. 351, auch im elektr. Systeme) und *Bucholz* (im Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. V. p. 127) beobachteten, in welchen stets zwei Leiter der zweiten Klasse mit einem der ersten in galvanisch-chemische Tätigkeit gerieten.

(Sollte man sich nicht auf folgende Art den Vorgang bei dergleicher Ketten versinnlichen können?

Es sei cd der Silberstift, unterhalb der Linie ab befinde sich die Silbersalpeterlösung und über ihr das reine Wasser. Im Wasser, oder besser im mit etwas Salpetersäure geschärften

c
a — − — b
$+$
d

Wasser, zieht der Teil c des Silberstiftes den Oxygenpol der Wasseratome an, weil es sich zu oxydieren strebt, es stößt dagegen den Hydrogenpol dieser Atome ab. [172] Unterhalb ab zieht dagegen das Silbersalpetersalz den Hydrogenpol der Wasseratome an, weil es sich zu desoxydieren strebt, und dadurch kann schon ein kontinuierlicher Austausch der Elemente der Wasseratome **nach der Richtung** cd stattfinden, so daß die beiden Häften eines Metalles c und d sich wie zwei heterogene Metalle verhalten. Sollte vielleicht etwas

*) An diesem unteren Teile entwickelten sich auch einige höchst kleine Gasbläschen.

Ähnliches beim Berühren zweier trockener Metallplatten in dem Medio stattfinden, von welchem sie umgeben sind, und sollte wohl in der *Torricelli*schen Leere bei sorgfältigem Ausschluß jeder Feuchtigkeit Galvanismus stattfinden können?)

§ 49.

Bei allen dergleichen Metallpräzipitationen, sowohl in der *Bucholz*schen Kette, als auch wenn nur ein Metall ein anderes aus seiner Auflösung fällt, findet stets eine Molekularwasserzersetzung statt; dies ergibt sich offenbar daraus, daß wenn statt des Wassers ein anderes durch die Polarelektrizität (im Kreise der Säule) schwer oder gar nicht zu zerlegendes Medium angewendet wird, die Metallausscheidung nicht nur stockt, sondern sogar in dem Verhältnisse stockt, als der Flüssigkeit Wasser entzogen wird, und umgekehrt. So läßt sich durch Zink das Blei aus einer Lösung des essigsauren Bleies in Alkohol nicht ausscheiden, wohl aber erfolgt die regulinische Ausscheidung gleich, nachdem man Wasser hinzugegossen hat. Ebensowenig kann man aus bleioxyd- oder kupferoxydhaltigem Öl das Metall regulinisch mittels Zink usw. ausscheiden. Wenn man dagegen einwenden wollte, daß auch Metalle, welche mittels gewisser Säuren das Wasser nicht zu zerlegen vermögen, dennoch andere Metalle aus ihren Auflösungen regulinisch fällen, wie z. B. Quecksilber das Silber, oder diese beiden das Gold, so muß man nur erwägen, daß allemal das fällende Metall mit den **Atomen des in der Flüssigkeit aufgelösten eine** einfache galvanische **Molekularkette** bildet, welche allerdings das Wasser zu zersetzen fähig ist, wenn gleich keines von beiden für sich es zu tun vermag. Daß aber auch zwischen Atomen ohne allen Zweifel eine solche polarelektrische Wirkung stattfinden kann, beweist unter andern auch das Verhalten des Quecksilbers, welches Zink in sich aufgelöst enthält; m. s. § 47.

§ 50.

Überhaupt ist jedes galvanische Phänomen nur eine **Unterbrechung** des zwischen den Elementarteilen des **Wassers** durch sich selbst und immer fort stattfindenden, oder (mit andern Worten) eine Ausgleichung des **Unendlichen kreisförmigen** zu einem Endlichen

linienförmigen. Die *Volta*sche Säule besteht aus lauter solchen unterbrochenen und gehörig geordneten Wassermolekularsäulen, deren Wirkung durch die Anordnung an den Enden der Linien (den Polen) gesteigert wird. Die sogenannte trockene Säule ist dieser analog; nur glaube ich nicht, daß ein linienförmiger realisierter Austausch der Elementarteile des Wassers absolut erforderlich ist zur Hervorbringung einiger Wirkung; [**173**] vielmehr scheint mir eine bloße polarische **Disposition** der Elementarteile des Zwischenleiters, ohne daß der wechselseitige Austausch wirklich stattfindet, wenigstens für die Elektrometerwirkung hinzureichen. So in den Säulen, wo Glas oder Papier usw. der Zwischenleiter ist.

§ 51.

Die Lösung eines Salzes in Wasser scheint nur eine Interpolation seiner eigenen Elementarteile in dem unendlich tätigen galvanischen Molekularkreis des Wassers, oder ein Beitreten der Elemente des Salzes zur galvanischen Molekulartätigkeit des Wassers zu sein. Diejenigen Salze, die dieses Beitrittes unfähig sind, nennen wir unlösliche. Dieser Beitritt muß ohne Zweifel die galvanische Molekulartätigkeit des Wassers erhöhen, und eben dadurch wird seine elektrische Leitungsfähigkeit vermehrt. Wenn wir z. B. das Kochsalz, nach *Gay-Lussac*, *Thénard* und *Davy*, im trockenen Zustande als Chlorinnatronium betrachten, und durch — die Chlorin, durch + hingegen das Natronium bezeichnen, so wird ein Atom dieses Salzes mit einem Wasseratom sich auf folgende Weise zusammenstellen $\mp \pm$; dadurch aber entsteht wieder, wie schon erwähnt wurde, eine kreisförmige galvanische Molekularbewegung, und daß eine solche wirklich stattfindet, sehen wir auch daraus, daß das Salz, mit Wasser übergossen und ruhig stehen gelassen, doch nach einigen Tagen oder Wochen, auch wenn die Temperatur sich nicht ändert, gleichmäßig in der ganzen Flüssigkeit verteilt wird. Übrigens muß ich hier noch anmerken, daß ich schon im Jahre 1805 auf die immerwährende polarische Molekulartätigkeit des Wassers aufmerksam gemacht habe; damals nämlich, als ich die galvanische Wasserzersetzung (weit früher als *Davy* und *Berzelius*) durch die polarische Anordnung und den wechselseitigen

Austausch der Elementarteile des Wassers + — + — + — + — . . . erklärte; m. s. Annales de Chimie § 58, p. 69[25]).

L ö s u n g und **A u f l ö s u n g** sind meines Erachtens insofern voneinander verschieden, als erstere das Flüssigwerden eines festen Körpers mittels eines flüssigen bezeichnet, bei welchem das neuentstandene flüssige Produkt durch galvanische Elektrizität **n i c h t** in den ursprünglichen flüssigen und festen **t r e n n b a r** ist (z. B. Salz in Wasser gelöst); letztere dagegen das Flüssigwerden eines festen Körpers mittels eines flüssigen andeutet, bei welchem das neuentstandene flüssige Produkt durch galvanische Elektrizität in seine Elemente **z e r l e g b a r** ist (z. B. Säure und Base).

§ 52.

Die Gegenwart eines gewissen Überschusses von **S ä u r e** in der Metallsolution, aus welcher das gelöste Metall mittels eines andern ausgeschieden wird, vermag die regulinische Ausscheidung zu begünstigen, indem die Säure mit dem fällenden Metall eine elektrochemische Spannung eingeht, durch welche die **P o l a r i t ä t** der Wasseratome da, wo sie mit ihrem Oxygenpol die Fläche des fällenden Metalls berühren, **g e s t e i g e r t** wird. So z. B. wird nach *Bucholz* das Kupfer aus einer **v ö l l i g n e u t r a l e n** schwefelsauren Auflösung desselben durch Eisen nicht gefällt, wohl aber stellt sich die regulinische Ausscheidung sogleich ein, sobald als man der Flüssigkeit einige Tropfen Säure zugesetzt hat. [**174**] Würde man aber einen gar zu großen Überschuß von freier Säure in der Flüssigkeit walten lassen, so würde nicht allein das Eisen, sondern auch das schon auf demselben gefällte Kupfer wieder aufgelöst werden, mithin die Kupferausscheidung nicht nur = 0, sondern auch sogar negativ werden. Das angeführte von *Bucholz* beobachtete Beispiel (*Gehlen*s Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. VII. p. 738) ist insofern merkwürdig, als es dem in § 50 Gesagten zu widersprechen **s c h e i n t**; denn man sollte wohl glauben, daß das Eisen mit den in der Flüssigkeit befindlichen Kupferatomen eine elektrische Spannung einzugehen vermag, die fähig ist, das Wasser zu zersetzen, mithin das elektronegative Kupfer am elektropositiven Eisen auszuscheiden. Es hat aber *Hildebrandt* (in *Gehlen*s Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. VI. p. 46) beobachtet, daß eine **S i l b e r e i s e n s ä u l e** aus 100 Plattenpaaren, deren Elemente Silber, Eisen und Kochsalzlauge waren, **äußerst**

schwach wirkte. Eine einfache Kette aus Silber und Eisen muß also eine wenigstens hundertmal schwächere Wirkung*) hervorbringen, und eine einfache Kette aus Kupfer und Eisen muß noch viel schwächer oder gar nicht mehr merklich wirken, weil Kupfer in der elektrischen Spannungsreihe dem Eisen sehr nahe, Silber hingegen sehr weit davon absteht. Es scheint, daß das Eisen bei der geringsten Oxydation an der Oberfläche seinen elektrischen Standpunkt auffallend ändert. Wird aber diese Oxydschicht durch verhältnismäßig vorhandene freie Säure aufgelöst, so kann es seinen ursprünglichen elektrischen Standpunkt als Metall behalten, und, indem es mittels der Säure das Wasser zersetzt, muß das Kupfer ausgeschieden werden.

Einen merkwürdigen Beleg für die Ansicht, die ich hier dargestellt habe, daß nämlich das fällende Metall mit den Elementarteilchen des aufgelösten eine polarisch-elektrische Spannung eingeht, habe ich schon vor mehreren Jahren (in *Gehlens* Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. VII. p. 703)[27]) geliefert. Kupfer vermag das Blei aus der salzsauren Auflösung des letzteren nicht merklich auszuscheiden; wenn aber in der Auflösung auch noch salpetersaures Zinn vorhanden ist, so scheidet sich reguliniaches Blei (nach einigen Tagen) aus, und das gelöste Zinn fällt, indem es mit dem Kupfer den positiven Pol bildet, und sich wahrscheinlich stärker oxydiert, als weißes Oxyd zu Boden. Offenbar ist hieraus zu schließen, daß die Gegenwart des Zinnes die elektrische Molekularspannung mit dem Kupfer vermehrt und dadurch die Ausscheidung des Kupfers vermittelt. [**175**] Man muß dies aber nicht so verstehen, als wenn immer nur allein die elektrochemische Spannung, die das fällende Metall mit einem der in der Flüssigkeit gelöst befindlichen ausübt, die regulinische Ausscheidung eines oder mehrerer der gelösten entscheidet. Ich habe nur zeigen wollen, daß auch diejenige Spannung mit in Rechnung zu bringen ist, die das fällende

*) Ich will hier annehmen, daß die Intensität der Wirkung der Säule nur in gleichen arithmetischen Verhältnissen wachse. Sie soll aber nach *Biot* (Rapport fait à la Cl. d. Sc. mat. et phys. etc...., ferner in *Haüys* Taité de Phys. T. II. p. 21) im Verhältnis des Quadrates der Plattenpaare wachsen. Also wäre die Wirkung eines einfachen Plattenpaares $= \frac{1}{100^2} = \frac{1}{10000}$ von der einer Säule von 100 Plattenpaaren.

Metall mit den Elementarteilchen des in der Auflösung befindlichen eingeht, und daß die Aktivität des letzteren, es möge nun als Oxyd, oder als Metall, oder auch als Salz, in der Auflösung wirksam sein, nicht übersehen werden darf. Übrigens aber gilt der im § 46 gegebene Satz, um in allen Fällen den Erfolg voraus zu bestimmen; man muß durchaus nicht bloß eine oder die andere elementarelektrische Spannung als allein für sich die regulinische Ausscheidung des gelösten Metalles entscheidend betrachten, sondern man muß die **Summe** aller elementarelektrischen Spannungen evaluieren und danach den Erfolg bestimmen. In dem jetzigen Zustande der Wissenschaft ist dies aber schwer möglich, weil man die Intensität der elementarelektrischen Spannungen nicht gehörig kennt; daher ist es am sichersten, sich an die reine Erfahrung in betreff jener Ausscheidungen zu halten. So z. B. läßt es sich wohl voraussehen, daß Kupfer das Zinn aus der salzsauren Lösung des letzteren nicht zu fällen vermag, weil, umgekehrt, Zinn das Kupfer aus seinen Auflösungen fällt. Dessen ungeachtet vermag das Kupfer das Zinn, besonders in der Siedehitze, jedoch nur unvollkommen und langsam, in Gestalt eines schwarzen Niederschlages, auszuscheiden, wenn sich letzteres in kaustischer Kalilauge als Oxyd gelöst befindet*). Das Silber, selbst dasjenige, welches $^1/_7$ Kupfer enthält, vermag dies nicht zu bewerkstelligen; teils weil es mit dem Sauerstoffe eine geringere Spannung eingeht, als das Kupfer, teils aber auch und hauptsächlich, weil, wenn sich auch eine höchst geringe Silberoxydschicht bilden würde, diese doch die fernere Wirkung verhindern müßte, indem sie sich in der Kalilauge nicht aufzulösen vermag, welches dagegen mit dem Kupferoxyd vorzüglich dann sehr gut erfolgt, wenn das Kali einen Anteil Kohlensäure enthält (m. s. *Chevenix* in Trans. phil. 1802). Nach *Proust* löst auch das kaustische Kali das Kupferoxydhydrat auf (m. vergl. *Berthollet*, Essai de Statique chim. T. II. p. 478).

Übrigens brauche ich wohl kaum noch zu erinnern, daß, wenn die Elementarteile des in der Flüssigkeit aufgelösten

*) Zu dieser Beobachtung hatte ich das Zinnoxyd aus der salzsauren Zinnlösung gefällt, mit sehr verdünnter Kalilauge und Wasser es ausgewaschen und dann in konzentrierter kaustischer Kalilauge aufgelöst. Diese zinnsaure Kalilauge mußte wohl noch ein wenig Salzsäure enthalten.

Metalles mit den Elementarteilen des in Masse angewandten eine solche elektrochemische Spannung eingehen, daß erstere +E, letztere hingegen —E erhalten (z. B. Silber mit Zinnauflösung), alsdann natürlich keine Wirkung stattfinden kann, weil die elektropositiven Atome dem Wasser den Sauerstoff nicht mehr entreißen können, da sie ihn schon besitzen, und das elektronegative Metall für sich allein (ohne daß zugleich der Sauerstoff des Wassers angezogen wird) eine zu schwache Wirkung äußert, um den Wasserstoff des Wassers zu isolieren. [**176**] Um so merkwürdiger ist das angeführte Beispiel, in welchem Kupfer das Blei dadurch auszuscheiden vermochte, daß sich auch noch Zinn in der Auflösung befand. Durch die Gegenwart des letzteren muß das Kupfer gegen das Blei positiv und dieses negativ geworden sein.

§ 53.

Endlich muß ich nun noch auf die Heterogeneïtät der kleinsten Teile eines einzelnen Metalles, wie sie schon *Jäger* (in *Gilberts* Annalen, Bd. XI) und *Ritter* (in *Gehlens* Journal, Bd. I. p. 399) beobachtet haben, aufmerksam machen. Wenn man geschmolzenes Zink in eine zylindrische Form ausgießt und es darin langsam erkalten läßt, so wird die gebildete Zinkstange, wenn sie einige Zeit in verdünnter Salzsäure gelegen hat, nicht nur eine sehr rauhe Oberfläche an der von der Säure berührten Stelle zeigen, sondern man wird auch mittels der Lupe deutlich tetraedrische und kubische kleine Kristalle darauf wahrnehmen können. Diese kleinen Kristalle erscheinen vollkommen blank, während die vertieften Stellen matt aussehen. Hieraus ist offenbar zu schließen, daß die Elementarteile des homogen scheinenden Zinkes sich dennoch heterogen (wie zwei verschiedene Metalle) verhalten, und daß die elektropositiven Pole dieser Elementarteile vorzugsweise sich oxydieren, während die elektronegativen Pole Wasserstoff entbinden. Demnach ist auch die einfache Wasserzersetzung mittels des Zinkes usw., ohne Mitwirkung eines andern Metalles, recht sehr wohl aus polarelektrischen (galvanischen) Gesetzen abzuleiten, und wahrscheinlich findet die Wasserzersetzung allemal statt, wenn bei einer gewissen Temperatur die elektrische Differenz der Pole der Atome des zersetzenden Körpers größer ist, als die der Atome des Wassers. Überhaupt ist jeder brennbare

Körper, also auch jedes für einfach gehaltene Metall, der Diamant und der Phosphor, als ein Kompositum zu betrachten, das zum wenigsten einen imponderablen Bestandteil, nämlich —E, chemisch an dem ponderablen gebunden enthält; denn, nach elektrochemischer Ansicht, läßt sich durchaus keine Brennbarkeit denken, ohne daß das Brennbare —E enthielte, welches mit dem +E des Sauerstoffes oder der Chlorin Wärme und, nach den Umständen, auch Licht bildet. Da die Metalle sich hauptsächlich durch ihre verschiedene Brennfähigkeit voneinander unterscheiden, und die übrigen chemischen Unterschiede vielleicht nur Folgen dieser sind; da ferner die verschiedene Brennfähigkeit von dem verschiedenen Verhältnis des gebundenen —E abhängt, so könnte man auch sagen, daß letzteres allein den Unterschied der Metalle bestimmt. Auf jeden Fall halte ich es für gewiß, daß alle Metalle —E chemisch gebunden enthalten, denn wenn die Pole der Batterie in eine Metallauflösung getaucht sind, so findet ohne Zweifel das +E des positiven Poles Gelegenheit, sich mit dem Sauerstoffe des Wassers chemisch zu vereinigen, es möge nun derselbe gasförmig entbunden oder auch zur Bildung eines Hyperoxydes oder einer Säure verwandt werden. [177] Das —E des negativen Poles, welches den Wasserstoff (+) anzieht, kann sich dagegen mit diesem nicht verbinden, weil derselbe in eben dem Augenblicke, da er in der molekularelektrischen Reihe (+—+—+—+—) seinen Sauerstoff (—) abtritt, ihn sogleich von dem in der Auflösung befindlichen Metalloxyd wieder erhält, und mit dem Wasser oder mit der Flüssigkeit kann es sich auch nicht chemisch verbinden, weil dieselbe schon existiert, folglich schon alles besitzt, was zu ihrer Existenz erforderlich ist*). Würde nun also das —E keine neue chemische Verbindung eingehen, so müßte der ganze Apparat, vorausgesetzt er sei isoliert, negativ elektrisch werden. Da

*) Es wird nämlich von der Flüssigkeit nicht mehr erzeugt, als schon vorhanden ist, indem das Hydrogen am —Pol gerade so viel Sauerstoff vom aufgelösten Metalloxyd wieder erhält, als es in der molekularelektrischen Reihe abgegeben hat, welche Sauerstoffabgabe am +Pol kenntlich wird. Der Sauerstoff des gelösten Metalloxydes kann auch nicht so viel +E enthalten, als zur Sättigung des —E des negativen Poles erforderlich ist, denn ohne allen Zweifel mußte der Sauerstoff damals, als er sich mit dem Metalle zu Oxyd verband, sein +E wenigstens zum größten Teile verloren haben.

dies aber nicht erfolgt, und die elektrischen Spannungen beider Pole sich vielmehr zu 0 ausgleichen, so muß sich das —E mit dem eben erst entstehenden (reduzierten) Metall chemisch vereinigen. So kann demnach die negative Elektrizität das schon längst vergessene Phlogiston des berühmten Stahl aufs neue repräsentieren und es jauchzend ins Leben wieder hervorrufen aus der antiphlogistischen Totengruft, die *Lavoisier* ihm grub.

Zusätze.

Zu § 30. Um den daselbst beschriebenen Hauptversuch anzustellen, ist es am besten, sich einer anthrazothionsauren Eisentinktur zu bedienen, die mittels Eisenfeil entfärbt worden ist; denn ich habe kürzlich beobachtet, daß diejenige Tinktur, welche durch das Licht, mittels eines Hohlspiegels, entfärbt worden war, sich an einem ganz finsteren Orte in einer nur ganz leicht verstopften Flasche von selbst, nach zwei Tagen, rötlich gefärbt hatte. Die angenommene Farbennuance war jedoch sehr schwach und kein eigentliches Rot, sondern ein rötliches Gelb. Diese Tinktur nahm auch nach drei Stunden im warmen Mittagssonnenschein in der leicht verstopften Flasche die rötlich gelbe Nuance noch schneller an*), obgleich ich den oberen Teil des sie enthaltenden Glases mit dichtem Papier umwickelt hatte, so daß das Licht nicht unmittelbar aus der Luft in die Flüssigkeit hineindringen konnte. Als ich aber das Papier wegnahm, wurde die Rötung schon nach einer Stunde weit merklicher. Man ersieht hieraus, daß die durch das Licht entfärbte Tinktur empfindlicher gegen den Sauerstoff der Atmosphäre ist, als die mittels Eisenfeil entfärbte, und daß schon ein Wärmegrad von 30° R die angehende Rötung der ersteren bei freiem Zutritte der Atmosphäre zu bestimmen vermag, welches mit der letzteren wenigsten in derselben Zeit nicht stattfindet. [178] Von einer solchen durch Eisenfeil entfärbten Tinktur habe ich seit drei Monaten eine kleine Menge in einem Gläschen aufbewahrt, das

*) Diese Beobachtungen wurden an einem Tage von 10 Uhr vormittags bis 2 Uhr nachmittags und von 2 bis 3 Uhr angestellt. Das Thermometer zeigte, in die Sonne gestellt, 30° bis 33° R an.

viel Luft enthält. Diese wasserhelle Flüssigkeit wird in Zeit von einer Stunde ganz rot, wenn ich sie dem Mittagssonnenscheine aussetze, so daß das Licht unmittelbar aus der Luft in die Flüssigkeit tritt. Sie wird dagegen nicht merklich verändert, wenn ich den oberen Teil des Gläschens bis unter dem Niveau der Tinktur mit dichtem Papier bekleide, so daß die Strahlen nur von der Seite aus Glas unmittelbar in die Flüssigkeit hineindringen können. Das Merkwürdigste aber (welches ich erst später beobachtet habe) ist, daß die im Lichte rot gewordene Flüssigkeit nach einigen Tagen im Finstern von selbst wieder wasserhell wird. Dieses Färben und Entfärben habe ich mit der erwähnten Tinktur schon wenigstens fünfmal wiederholt. Wahrscheinlich reagieren die Elemente der Flüssigkeit aufeinander und können dadurch das Entfärben der roten Flüssigkeit auch im Finstern von selbst hervorbringen. Auch habe ich eine sehr dunkelrote Tinktur nach acht Monaten merklich heller gefunden, obgleich sie in einer verstopften Flasche an einem ganz finsteren Orte aufbewahrt worden war. Die Neigung der erwähnten durch das Licht mittels eines Hohlspiegels entfärbten Tinktur, sich nach einiger Zeit auch im Finstern rötlich zu färben, muß wahrscheinlich der vorangegangenen starken Erhitzung zugeschrieben werden; denn ich habe (zu Ende des § 28) gezeigt, daß die bis 58° R erhitzte wasserhelle Tinktur, auch wenn man dunkele Hitze anwendet, nach einigen Stunden von selbst im Finstern, bei freiem Zutritt der Luft, rötlich wird. Wahrscheinlich bildet sich in dieser Hitze, ebenso wie mittels Bestrahlung (m. s. § 26), Essigsäure in der Flüssigkeit, und dies kann die Ursache sein, daß sie den Sauerstoff der Luft selbst im Dunkeln einzusaugen vermag, welches mit der reinen Tinktur nicht erfolgt. Wenigstens habe ich das Rötlichwerden im Finstern auch dann eintreten gesehen, wenn ich zu der reinen Tinktur einen Tropfen Essigsäure absichtlich hinzutat.

Zu § 31 und 32. Während der unzähligen Versuche, die ich über die Färbung der wasserhellen anthrazothionsauren Eisentinktur im Mittagssonnenscheine angestellt habe (von welchen ich aber nur die zur Sache gehörigen hier beibehalten habe), boten sich mir auch einige scheinbare Anomalien dar, deren eine ich wenigstens erzählen will, weil sie mir am meisten zu schaffen machte. An einem heiteren Oktobertage, an welchem das Thermometer während der Mittagszeit im Sonnenscheine zwischen 20° und 22° R variierte, füllte ich eine sieben

Zoll hohe Glasröhre mit einer konzentrierten wasserhellen anthrazothionsauren Eisentinktur, steckte einen unvollkommen schließenden Stöpsel ganz leicht in die Mündung der Röhre und umwickelte den oberen Teil, bis drei Zoll tief unter dem Niveau der Flüssigkeit, mit einem dichten, mehrfach zusammengelegten Papier. Hierauf stellte ich die so zubereitete Röhre in den Mittagssonnenschein, um 10 Uhr vormittags. Zu meiner größten Bestürzung sah ich die Flüssigkeit allmählich rosenrot und immer dunkler rot werden, so daß sie um 3 Uhr nachmittags eine recht schöne rote Farbe angenommen hatte. [**179**] Das Licht konnte hier nicht unmittelbar aus der Luft in die Flüssigkeit hineindringen, und doch wurde sie gerötet. Ich schob nun die Papierbekleidung weg, und meine Bestürzung wuchs, als ich den oberen Teil völlig wasserhell fand. Dies war mir jedoch ein Anzeichen, daß der Sauerstoff der Luft nicht von oben hinzugetreten war. Bei genauerer Beobachtung fand ich endlich, daß die Röhre, die ich unten mit Kork und Wachs verschlossen hatte, nicht sorgfältig genug gegen den atmosphärischen Zutritt gesichert war, und daß sehr kleine, kaum bemerkbare Luftbläschen, von Zeit zu Zeit vom unteren Teile der Röhre durch die ganze flüssige Säule hinaufdrangen. Diese waren die wahre Ursache der Färbung, welche, ganz genau der eben entwickelten Theorie entsprechend, nur da stattgefunden hatte, wo Sauerstoffgas, Tinktur und Licht in gemeinschaftliche Berührung geraten waren. Von dieser Wahrheit überzeugte ich mich vollends dadurch, daß ich eine andere, unten hermetisch geschlossene, aber nur zwei Zoll hohe Glasröhre mit einem zurückbehaltenen Anteil derselben wasserhellen Tinktur anfüllte, und sie übrigens, ganz auf dieselbe Art bekleidet, dem Mittagssonnenscheine ausstellte. Die wasserhelle Tinktur war durch Entfärbung einer ziemlich dunkelroten mittels Eisenfeil erhalten worden, und im letzteren Versuche gebrauchte ich noch die Vorsicht, sie siedendheiß in die unten hermetisch geschlossene Röhre hineinzugießen, um die etwa an den inneren Wänden adhärierende Luft zu verjagen. Diese am oberen Teil bekleidete Röhre zeigte mehrere Tage lang nicht die geringste Spur von Rot, ungeachtet ich sie täglich von 10 Uhr vormittags bis 3 Uhr nachmittags der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgestellt hatte. Als ich aber die Papierbekleidung hinabschob *),

*) So nämlich, daß sie unter dem Niveau der Flüssigkeit

wurde die Flüssigkeit in Zeit von drei bis vier Stunden am oberen Teile rötlich, und ein paar Stunden später war sie vortrefflich rot. Ich schob nun wieder das Papierfutteral hinauf, und einige Stunden Sonnenschein reichten hin, die gerötete Flüssigkeit wieder völlig auszubleichen, bis auf den bekleideten Teil, der rot blieb, sich aber auch nach und nach ausbleichen ließ, wenn ich das Papierfutteral immer höher hinaufschob, so daß es nur ungefähr eine Linie unter, und der Rest über dem Niveau der Flüssigkeit zu stehen kam. Jene scheinbare Anomalie, scharf geprüft, dient also nur zur vollkommensten Bestätigung des in § 31 und § 32 Gesagten. Sie zeigt aber auch zugleich, daß selbst Minima von Sauerstoff hinreichend sind, eine deutliche Färbung der wasserhellen Tinktur zu veranlassen. Überhaupt ist die färbende Kraft des anthrazothionsauren Eisenoxydes außerordentlich stark.

Zu § 39. In betreff der Zersetzung der Salpetersäure im Sonnenlichte habe ich folgendes wahrgenommen: Ein kleines zylindrisches Gläschen wurde mit konzentrierter farbloser Salpetersäure ganz angefüllt und in derselben Säure in einem Kelchglase umgestürzt. [**180**] Damit die Säure im Kelchglase nicht zu schnell verdampfe, hatte ich einen zusammengedrückten Ballen Papier gleichsam als Stöpsel zwischen dem zylindrischen Gläschen und dem Kelchglase hineingedrückt, doch so, daß er die Säure nicht berührte. Nun stellte ich den Apparat (zu Ende des Septembers d. J.) in den freien Sonnenschein und wiederholte dies täglich von 9 Uhr vormittags bis 4 Uhr nachmittags. In der Flüssigkeit selbst konnte ich, während der ganzen Dauer des Versuches, keine aufsteigenden Gasblasen bemerken, wiewohl sich schon zu Ende des ersten Tages einige höchst kleine Luftbläschen im umgestürzten Glase oben angesammelt hatten (m. vergl. dagegen, was der Turiner Chemiker, Herr *Bonvoisin*, in seinen Elementi di Chimica Part. I. p. 239 sagt. Nach ihm und andern soll sich nämlich die ganze Flüssigkeit mit Luftbläschen anfüllen. Wahrscheinlich findet dies nur bei Anwendung einer äußerst konzentrierten Säure statt). Diese Bläschen mußten offenbar von der äußersten Oberfläche der Säure ihren Ursprung genommen haben, weil sie sonst in der Flüssigkeit bemerkbar gewesen wären. Nach drei Tagen sammelten sich die Bläschen und bildeten

---

zu stehen kam, damit das Licht aus der Luft unmittelbar in dieselbe hineindringen konnte.

nur eine Linie hoch Gas in dem zylindrischen Glase. Nunmehr nahm aber das Gasvolumen täglich wenigstens um zwei Linien zu, welches beweist, daß die Sauerstoffausscheidung weit schneller erfolgt, wenn die Säure in Dampfgestalt vom Lichte getroffen wird. Auch vermochte ich die Zersetzung dadurch aufzuhalten, daß ich dem umgestürzten Gläschen eine dichte Papiermütze aufsetzte, die bis unter das Niveau der Säure reichte, und sie $1^1/_2$ Tag lang sitzen ließ; nach zwei Wochen hatte sich zwei Zoll hoch Gas gesammelt, darin sich ein glimmender Span mehrmals mit Lebhaftigkeit entflammte.

Brugnatelli behauptet im 2. Bande von *Gehlens* Journal für Chemie und Physik p. 556, aus der Kohle durch Behandlung mittels schwacher Salpetersäure im Sonnenlichte reines oxydiertes Stickgas oder vielmehr nitröses Gas (salpeterhalbsaures Gas) erhalten zu haben. Ich sage oder vielmehr, weil er wahrscheinlich letzteres gemeint hat; denn es ist ein Fehler des Übersetzers der italienischen Handschrift des Verfassers, daß derselbe den Namen, den *Brugnatelli* dem Gase gibt, nämlich ossido di septono gasoso (a. a. O. p. 555), durch »oxydiertes Stickgas« übersetzt zu haben glaubt. Das oxydierte Stickgas, welches man durch behutsames Erhitzen des salpetersauren Ammoniums usw. . . . erhält, heißt nach *Brugnatellis* Nomenklatur: »Termossido gasoso di septono«; m. s. dessen Farmacopea ad uso degli speciali etc. . . . Venezia 1803, p. 180. Als Kennzeichen dieses Gases gibt daselbst *Brugnatelli* an: »non diminuisce mescolato al gaz ossido di septono o al gaz termossigeno etc.«, woraus man offenbar erkennt, daß er unter gaz ossido di septono, oder auch ossido di septono gasoso (welche er als Synonima betrachtet), das nitröse Gas gemeint hat. Es ist aber eigenen wiederholten Beobachtungen zufolge dasjenige Gas, welches man erhält, wenn man Wasserstoffkohle (nämlich solche, die recht stark glühend unmittelbar in reinem Wasser abgelöscht worden ist) mittels schwacher Salpetersäure im natürlichen Sonnenlichte behandelt, ein Gemenge aus Stickstoffgas und einem Gas, welches vom Wasser absorbiert wird, und das entweder oxydiertes Stickgas oder Kohlensäure sein mußte. [**181**] Nachdem letzteres, welches ungefähr nur $^1/_3$ des ganzen Gasvolumens betrug, mittels Wasser absorbiert worden war, brachte ich in den Rest Phosphor hinein und ließ ihn in gelinder Wärme darin schmelzen. Er leuchtete gar nicht

und zeigte auch keine weißen Dämpfe. Ich nahm ihn heraus und ließ eine gleiche Quantität atmosphärischer Luft in das Gas im Finstern hinaufsteigen, da alsdann sogleich ein Schimmer entstand, der aber bald vorüberging. Durch diesen Zusatz von atmosphärischer Luft entstand keine merkliche und plötzliche Verminderung. Auch in einem zurückbehaltenen Anteil desselben Gases, welcher nicht mit Phosphor in Berührung gewesen war, entstand durch Beifügung von atmosphärischer Luft gar keine Verminderung, und es zeigte sich keine Spur von gelbroten Dämpfen. Ein glimmender und ebenso ein flammender Holzspan verlöschten sogleich, als ich sie in dies Gas hineinbrachte. Wenn ich die Gasentbindung mittels eines Hohlspiegels beschleunigte, so daß das Glas, worin die Flüssigkeit mit den Kohlenstücken sich befand, heiß wurde, alsdann war das erhaltene Gas hauptsächlich nitröses Gas, welches aber wahrscheinlich ein wenig Kohlensäure enthielt, weil ein kleiner Anteil vom Wasser schnell absorbiert wurde. Der Rest, der ohne Zweifel auch noch Stickstoffgas enthielt, gab, mit atmosphärischer Luft gemengt, starke gelbrote Dämpfe, und es entstand über Wasser sogleich eine Verminderung. Das Stickstoffgas rührt in allen diesen Versuchen aus der Kohle selbst her, indem sie es während des Glühens aus der Luft zurückbehalten hat. Die Säure befördert die Austreibung, indem sie sich selbst in die Poren der Kohle, besonders durch Vermittlung von Wärme, insinuiert. Ich erhielt auch Stickstoffgas, indem ich gleich bereitete Kohlen mit Salzsäure dem Lichte aussetzte, und, wenn man die ganz frisch noch glühend in Wasser abgelöschte Kohle unter frischem Wasser mit dem konzentrierten Lichte des Hohlspiegels behandelt, so entwickelt sich auch eine bedeutende Menge Gas, das ein Gemenge aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas ist, welches letztere von der Luft herrührt, die dem Wasser stets mechanisch beigemengt ist. In diesem Gemenge habe ich den Phosphor mittels des Hohlspiegels entzünden können. Ein ähnliches Gasgemenge erhielt ich, als ich die in Wasser abgelöschte Kohle unter Alkohol brachte und dann das konzentrierte Sonnenlicht darauf fallen ließ*). In einem einzigen Falle habe ich bis jetzt wirklich oxydiertes

*) Dies scheint zu beweisen, daß auch der Alkohol Luft enthält, und daß selbst das konzentrierte Sonnenlicht die Kohle nicht dermaßen zu erhitzen vermag, wenn sie sich nämlich unter einer Flüssigkeit befindet, daß der Alkohol zersetzt werden könnte.

Stickstoffgas mittels der Kohle erhalten, nämlich wenn ich die glühend in Wasser abgelöschte Kohle mit einer Lösung des neutralen Silbersalpeters in Wasser in Berührung brachte. Das Silber wurde auf der Kohle reduziert. Die Wirkung dauert aber nur so lange, bis der in der Kohle enthaltene Wasserstoff oxydiert worden ist. [**182**] Die Kohle selbst leidet also dabei keine Veränderung, und man kann sie nachher noch so lange in der Silberlösung liegen lassen, ohne daß sich ferner noch Silber ausscheidet. Zuweilen sah ich nach einigen Tagen einige höchst feine, kaum sichtbare Silberdendriten, die aber an Größe nicht nur nicht zunahmen, sondern auch öfters später wieder unsichtbar wurden. Die Menge des entwickelten Gases war gering und betrug kaum $^1/_6$ des Volumens der angewandten Kohle. Ein glimmender Holzspan glimmte weit lebhafter in diesem Gase. Die von *Brugnatelli* so genannte thermoxydierte Kohle ist meines Erachtens nichts anderes, als eine ihres Wasserstoffes beraubte sauerstoff- und säurehaltige Kohle, die das Silber aus der Silbersalpeterlösung nicht niederschlägt. — Meinen Beobachtungen nach kann man das oxydierte Stickgas rein erhalten, wenn man sehr schwache Salpetersäure in der gewöhnlichen Temperatur, so langsam als möglich, auf Zink einwirken läßt. Ein glimmender Holzspan entflammt sich darin sogleich und ohne Geräusch, wenn er hineingebracht wird, und das Wasser ist mittels Schütteln imstande, es bis auf einen sehr geringen Rückstand (der auch von der Luft des Wassers selbst herrühren kann) zu absorbieren.

Die in Wasser abgelöschte Holzkohle ist als ein sehr zusammengesetzter Körper zu betrachten. Solange sie noch voll Wasser ist, enthält sie außer diesem und der eigentlichen schwarzen Kohle (Kohlenoxyd?), wenigstens noch Wasserstoff, Stickstoff, öfters Sauerstoff (beide letztere aus der atmosphärischen Luft herrührend), und mehrenteils auch noch Kohlensäure (vom Verbrennen der Kohle selbst herrührend). Gewöhnlich enthält sie auch noch Kali- und Erdenmetalle oder deren Oxyde, ferner noch Eisen und Mangan, jedoch in geringer Menge.

Zu § 41. Heute, am 12. Oktober, da ich dieses schreibe, an welchem Tage das Thermometer um 1 Uhr mittags im freien Sonnenscheine nicht einmal bis auf 20° R. stieg, fand ich, daß selbst diejenige wasserhelle anthrazothionsaure Eisentinktur im Sonnenlichte in Zeit von ein bis zwei Stunden stark gerötet wurde, die sich in einer sieben Zoll hohen damit angefüllten Glasröhre befand. Diese Tinktur war aber durch

Entfärbung einer sehr konzentrierten erhalten worden, denn eine weniger konzentrierte hätte sich, eine so hohe und wenig Umfang habende Säule bildend, nicht so leicht färben können. Als ich die Röhre verstopfte, wurde die gefärbte Flüssigkeit den folgenden Tag wieder im Sonnenscheine vollkommen wasserhell. Ich öffnete sie nun wieder und wickelte ein dichtes Papier außerhalb um die Stelle der Röhre, wo sich das Niveau der Flüssigkeit innerhalb befand. So umkleidet konnte die Röhre den ganzen Tag in der Sonne stehen, ohne sich zu färben. Wurde sie, nachdem sie gefärbt war, mit Papier stellenweise umwickelt, so blieben die umwickelten Stellen rot, während die unbekleideten wasserhell wurden.

Zu § 46. Die Ansicht, die ich daselbst in betreff des immerwährenden Galvanismus zwischen den Elementaratomen des Wassers aufstellte, läßt sich auch auf die Gasarten ausdehnen und scheint durch die Beobachtung *Daltons*, daß sich selbst diejenigen Gase gleichmäßig miteinander mengen (durchdringen, nämlich scheinbar), die rücksichtlich ihres spezifischen Gewichtes sehr voneinander abweichen, bestätigt zu werden. [**183**] Auch die bekannten elektrischen Erscheinungen, die sich durch Anziehungen und gleich darauf durch Abstoßungen des vorher Angezogenen äußern, entsprechen dieser Ansicht, die eigentlich nur Konsequenz der elektrochemischen ist, auf das Vollkommenste. Irre ich nicht, so läßt sich dadurch die atomistische Vorstellung vom Zustande flüssiger und gasförmiger Körper mit der dynamischen wenigstens einigermaßen ausgleichen, und selbst die uralte Hypothese griechischer Philosophie von seelenartigen oder lebendigen Kräften der Materie, die sie *Ποιότητας* nannten (von welchen *Cicero* sagt: »Qualitates igitur appellavi, quas *Ποιότητας* Graeci vocant, quod ipsum apud Graecos non est vulgi verbum sed Philosophorum.« Acad. Quaest. I. 7), erscheint nicht mehr so ungereimt. Die Benennung: lebendiges Silber, die fast in allen Sprachen gebräuchlich ist, um das flüssige Quecksilber zu bezeichnen, ist in der Tat glücklicher gewählt, als man auch nur ahnen konnte, und es ist zu bewundern, wie der Geist der Nationen oft glücklich bei der ersten Äußerung trifft, was der forschende Genius erst nach Jahrtausenden in den Tiefen der Wissenschaft zu finden vermag! —

Anhang.

Einige Substanzen, von welchen man bisher glaubte, daß sie im Sonnenlichte keine Veränderung erleiden, haben in meinen Versuchen dennoch eine solche erlitten, wenn ich sie entweder eine sehr lange Zeit hindurch (etwa ein halbes oder ganzes Jahr) dem natürlichen Sonnenlichte ausstellte, oder dasselbe, mittels eines Hohlspiegels, konzentriert auf sie wirken ließ. So fand ich, daß die Lösung des roten schwefelsauren Eisenoxydes in Alkohol vom April bis in die Mitte des Oktobers dergestalt verändert wurde, daß sie zuletzt nur noch eine matte hellgelbe Farbe hatte. Sie befand sich während der Zeit, da das Sonnenlicht auf sie wirkte, in einer wohl verstopften Flasche, und als ich diese im Oktober öffnete, spürte ich deutlich einen höchst angenehmen Äthergeruch. Auf dem Boden der Flasche an der dem Lichte zugewandten Seite hatte sich eine saubere Gruppe hellgrüner Kristalle des schwefelsauren Eisenoxyduls gebildet. Es waren vierseitige sehr glatte Prismen von folgender Gestalt ⌂. Die längsten hatten ungefähr 5 Linien Länge, aber nur $2^1/_2$ Linien Breite, und vollends nur $^1/_3$ Linie Höhe oder Dicke. Ein während der ganzen Zeit im Finstern aufbewahrter Rest derselben schwefelsauren Eisenoxydtinktur war ganz unverändert schön rot geblieben; es hatten sich keine Kristalle darin gebildet, und die Flüssigkeit hatte nur noch immer den Geruch nach Alkohol, nicht aber den des Äthers. Eine Lösung des Kupferoxydhydrates in Liquor ammonii, in einer verstopften und umgekehrten Flasche dem Lichte auf dieselbe Weise vom April bis zum Oktober ausgesetzt, wurde allmählich heller, und sie wäre wohl ausgebleicht worden, wenn die Flasche nicht in der letzten Zeit Luft erhalten hätte. [**184**] Es bildete sich nämlich nach und nach in der Flüssigkeit ein Gas, welches sich in der umgekehrten Flasche oben ansammelte und die blaue Lösung allmählich mit Gewalt längs der Mündung unten hinauspreßte. Dadurch mußte aber der Sauerstoff der Atmosphäre einigen Zutritt erhalten, welcher die vollkommene Ausbleichung verhindern mußte. Das während dieser Zeit entwickelte Gas, das fast die Hälfte der Flasche einnahm und ohne Zweifel von Zersetzung des Ammoniaks herrührte, fand ich, bei damit angestellter Prüfung, als reines Stickstoffgas.

Eine Lösung des anthrazothionsauren Kobaltes in

Alkohol, die eine schöne azurblaue Farbe hat und als sympathetische Tinte angewandt werden kann, blieb während der ganzen Zeit, vom April bis zum Oktober, vollkommen unverändert. Diese durch Feuchtigkeit (Wasser) so äußerst leicht veränderbare Farbe leidet also im Licht nicht die geringste Veränderung.

Eine schwach jodinhaltige Lösung von Jodin in Alkohol, die eine durchscheinende hellbraune Farbe hatte, wurde innerhalb drittehalb Monaten vom Sonnenlichte wenig oder gar nicht verändert.

Eine Lösung von Lackmus in Wasser, die sich in einer nur leicht verstopften Flasche befand, wurde nach einigen Wochen wasserhell, jedoch mit Beibehaltung einer rötlichen Nuance. Nach drei Monaten öffnete ich die Flasche und fand, daß sie ihre wasserhelle Farbe durchaus nicht mehr veränderte, welches doch sehr bald mit derjenigen Tinktur erfolgte, die in einer fest verstopften Flasche vom Sonnenlichte ausgebleicht worden war. Diese letztere wurde nämlich durch Zutritt des Sauerstoffes der Luft blau. Wahrscheinlich findet auch hier, wie bei der roten Eisentinktur eine durch das Licht vermittelte Transgression des Sauerstoffes vom Gase auf den elektropositiven Bestandteil und von diesem auf die übrigen Bestandteile statt.



Merkwürdige Zersetzung des Wassers durch Wasser im Kreise der Voltaschen Säule[1]).

Von

Theodor v. Grotthuß.

§ 1.

Vor einiger Zeit versuchte ich, Hydriodinsäure mittels der *Volta*schen Säule zu bereiten, und stellte zu dem Ende eine unten hermetisch geschlossene Glasröhre in ein mit Wasser gefülltes Kelchglas, so daß das geschlossene Ende der Röhre ins Wasser zu stehen kam. Die Röhre war mit einer ziemlich gesättigten dunkelbraunen Lösung von Jodin in wasserhaltigem Alkohol angefüllt und mit einem Platindraht versehen, der tief in die Jodinlösung hinabreichte und durch sein entgegengesetztes Ende mit dem negativen Pole der Batterie in Verbindung stand. Das Wasser im Kelchglase hatte ich durch Hinzufügung von ein paar Tropfen Salpetersäure leitender gemacht und es gleichfalls, mittels eines Platinadrahtes, mit dem positiven Pole der Batterie in Verbindung gebracht. Durch diese Vorrichtung konnte noch keine Wirkung stattfinden, weil zwischen beiden Flüssigkeiten, nämlich zwischen der in der Röhre und dem Wasser im Kelchglase, die Kommunikation mittels eines leitenden Körpers fehlte. [**185**] Ich war eben im Begriffe, diese Kommunikation durch ein paar Amianthfäden, die ich in Jodinalkohol getaucht hatte, herzustellen, als ich zu meiner nicht geringen Verwunderung bemerkte, daß sich schon Spuren von Gas an beiden Drähtchen wahrnehmen ließen. Der Apparat mochte ein paar Stunden gestanden haben, als ich dies wahrnahm, und um diese höchst interessante Erscheinung ja nicht unbeachtet entschwinden zu lassen, unterließ ich die beabsichtigte Kommunikation, um zu sehen, was geschehen würde, wenn sie scheinbar unterbliebe; denn daß sie irgendwo

statthaben mußte, war wohl mehr als bloß wahrscheinlich. Den Apparat habe ich Fig. 3, S. 185 abgebildet.

§ 2.

Nach ungefähr sechzehn Stunden war die Jodinlösung allmählich vollkommen wasserhell in der Röhre geworden; es hatte sich darin anfangs höchst wenig, nachher immer mehr Wasserstoffgas entbunden. Diese wasserhelle Flüssigkeit hatte einen sauren eigenen Geruch; mit kohlensaurem Kali gab sie ein starkes Aufbrausen, und nach der Verdampfung in einem Uhrglase blieb hydriodinsaures Kali zurück. Mit der Luft in Berührung gelassen, wurde sie allmählich wieder braun und immer dunkler. Solange sie wasserhell war, verhielt sie sich als ganz reine in Weingeist aufgelöste Hydriodinsäure, welches also ein Mittel ist, diese Säure im reinen Zustande zu erhalten. Am + Pol hatte sich während der Wirkung Sauerstoffgas entbunden, und an den äußeren Wänden der Röhre selbst, bei *c*, konnte ich auch Gasbläschen bemerken, welches mich darauf leitete, an dieser Stelle die mir noch immer rätselhafte Kommunikation zu suchen. Bei genauer Beobachtung fand ich auch, daß etwas Weniges von der anfänglich braunen Flüssigkeit aus der Röhre hinaus und in das Wasser des Kelchglases hineingetreten war, woselbst es unten eine sehr kleine braune flüssige Schicht bildete.

Als ich nun endlich die Röhre selbst untersuchte, fand ich bei *c* einen höchst feinen Riß in der Glasmasse selbst, der die wahre Ursache der Leitung und dadurch stattfindenden chemischen Wirkung war. Dabei ist vorzüglich merkwürdig, daß ich die Röhre früher schon sehr oft mit Flüssigkeiten gefüllt hatte, ohne jemals ein Durchdringen durch den Riß im Glase bemerkt zu haben; auch jetzt konnte eine Flüssigkeit (z. B. die schon darin befindliche Jodinlösung) stundenlang darin stehen, ohne durchzudringen, welches freilich auch, mittels des Galvanismus der Säule, nur äußerst langsam erfolgte. Der Riß mußte übrigens zufällig und schon lange vorher in der Röhre entstanden sein. Doch ist es auch möglich, daß er durch die galvanische Einwirkung selbst entstanden war.

§ 3.

Ich versuchte nun, die Stellung der Pole umzukehren, und brachte den + Pol in die Röhre, den — Pol aber in das Wasser

des Kelchglases; die Wirkung fand aber lange nicht so gut statt. [**186**] Selbst nach 15 bis 20 Stunden konnte ich alsdann nur eine Spur von Gas am —Pole und im Jodinalkohol gar keine Veränderung wahrnehmen. Wenn dagegen beide Pole in eine Masse von Jodinalkohol getaucht wurden, die ein Continuum bildete, wie z. B. wenn sich die Jodinlösung in einer U-förmig gebogenen Röhre befand, so wurde die Flüssigkeit am +Pole immer dunkler, ohne daß sich Gas entband. Es hat mir aber bis jetzt nicht gelingen wollen, das Produkt der Verbindung des Sauerstoffes mit Jodin, das auf diese Art entstehen muß, abzuscheiden und seine Eigenschaften zu erkennen. Der Platinadraht des +Poles erschien nach einiger Zeit mit einem gelbgrauen Körper umzogen, der aber in so geringer Menge vorhanden war, daß ich ihn nicht untersuchen konnte.

Geschmolzenes trockenes Jodin scheint, wie schon *Gay-Lussac* bemerkt hat, den Galvanismus nicht sonderlich zu leiten. Ich fand jedoch, daß es, wenn es sich zwischen zwei Wasserflächen (z. B. auf einer Glastafel) befindet, von welchen die eine mit dem +Pole, die andere hingegen mit dem —Pole in Verbindung steht, sehr bald vom Wasser durchdrungen wird, und daß es sich alsdann wie ein Leiter verhält. Dabei zeigt es die merkwürdige Erscheinung, daß es sich an seinem —Pole mit dem Wasserstoffe zu brauner jodinhaltiger Hydriodinsäure und an seinem +Pole mit dem Sauerstoffe verbindet, ohne die Elemente des Wassers gasförmig entweichen zu lassen. Hiervon kann man sich am besten überzeugen, wenn man einen der Pole in das Jodin bringt und mit dem andern eine auf einer Glastafel befindliche und mit dem Jodin in Verbindung stehende Wasserfläche berührt. Der letztere allein gibt Gas, der andere nicht, und wenn der —Pol mit dem Jodin in Verbindung steht, so bildet sich alsbald an diesem Pole braune jodinhaltige flüssige Hydriodinsäure.

§ 4.

Wenn ich die Röhre *bc* Fig. 5 mit einer Lösung des salpetersauren Ammoniaks füllte und dagegen in das Kelchglas *a* die Jodinlösung brachte, so konnte ich, wenigstens in derselben Zeit, in welcher vorher die Wirkung stattfand, gar keine Veränderung wahrnehmen, die Pole mochten übrigens gleichviel

welche Stellung haben. Dies kann vielleicht daher rühren, daß die Jodinlösung besser durch den Riß durchzudringen vermochte, als die salpetersaure Ammoniaklösung, und ich zweifle nicht, daß auch hier die Wirkung eingetreten wäre, wenn ich nur lange genug hätte warten wollen. Dies schließe ich aus folgendem Versuche, der übrigens auch am deutlichsten zeigt, was in der ganzen Sache vorgeht.

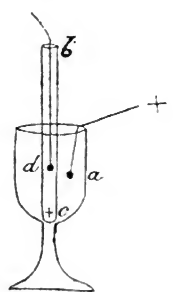


Fig. 5.

Ich füllte die Röhre *b c* mit einer Lösung reiner Silbersalpeterkristalle in Wasser, und den Becher *a* gleichfalls damit. Nun verband ich den Platinadraht der Röhre mit dem negativen Pole und den Platinadraht des Bechers (oder Kelchglases *a*) mit dem positiven Pole der Batterie, die aus 100 Paar sechs Zoll im Diameter haltender Platten bestand. Es dauerte drei volle Stunden, ehe sich die Leitung durch Gasbläschen und Silberreduktion kenntlich machte. [**187**] Endlich sah ich von der inneren Glasfläche unmittelbar am Riß Gasblasen aufsteigen, welche ohne Zweifel Sauerstoffgas waren; denn Wasserstoff konnte es nicht sein, weil sonst das Silber daselbst reduziert worden wäre. Gegenüber dieser Stelle an der äußeren Glasfläche des Risses, bei *c*, schlug sich metallisches Silber von blendend weißer Farbe, blätterförmige Dendriten bildend, die die ganze Glasfläche bekleideten, nieder. Hier, sowie auch an dem — Pole selbst, nämlich am Ende des Platinadrahtes innerhalb der Röhre (bei *d*), an welchem sich gleichfalls sehr reines metallisches Silber blätterförmig absetzte, entwickelte sich keine Spur von Gas, weil der Wasserstoff zur Reduktion des in der Auflösung befindlichen Oxydes verwandt wurde. Am positiven Pole (nämlich am Platinadrahte gegenüber *a*) entwickelte sich anfangs auch kein Gas, sondern es bildete sich daselbst graphit- oder jodinfarbiges hyperoxydiertes Silber, welches auf dem Platinadrahte einen fest adhärierenden Überzug bildete, und erst nachdem dieser Überzug entstanden war, fing auch dieser Pol an, einige Sauerstoffgasblasen auszustoßen.

§ 5.

Diese Erscheinungen sind in der Tat höchst merkwürdig. Das Glas selbst ist kein Leiter, und schon die lange Zeit, die erforderlich ist, bis sich die Leitung einstellt, beweist, daß sich die Flüssigkeit erst in den Riß selbst, zwischen den getrennten Glasflächen, insinuieren muß, ehe die chemische Wirkung eintreten kann. Ist dies aber erst geschehen, so verhält sich diese höchst dünne, zwischen den Glasflächen eingeengte Wasserschicht, ganz wie ein fester Leiter oder wie ein edles Metall. Es gibt nämlich Sauerstoff- und Wasserstoffgas, und Wasser zersetzt auf diese Weise, durch Hilfe des Galvanismus, Wasser. Ein solches Beispiel ist meines Wissens bisher noch gar nicht vorgekommen, soviel auch über die Wasserzersetzung geschrieben worden ist. Diese interessante Tatsache scheint mir die Theorie, die ich im 58. Bande der Annales de Chimie (1806)[25] gegeben habe, und die weit später von *Davy* und *Berzelius* (ohne mich als ihren Schöpfer zu nennen) verbreitet worden ist, aufs beste zu bestätigen. Diese Theorie gründet sich auf den durch die galvanische Elektrizität selbst bedingten molekularelektrischen Austausch der galvanisierten Reihe von Wasseratomen, die sich zwischen beiden Polen befinden. Der Sauerstoff eines jeden Wasseratomes wird nämlich selbst negativ, weil er vom + Pole angezogen wird, und der Wasserstoff eines jeden Wasseratomes wird selbst positiv elektrisch, weil er vom — Pole angezogen wird. Dies ist das Charakteristische meiner Theorie, wodurch sie sich, meines Erachtens, von allen früher bekannten sehr unterscheidet. Jedes Wasseratom in dem Wasser, das sich frei nach allen Richtungen bewegen kann, wird ein fester Leiter, der sich analog, wie das vom Wasser durchdrungene Jodin, verhält (§ 3). Es entsteht nämlich eine molekularpolarische Reihe + — + — + — + —, und durch den elektrischen Zustand der Atome selbst wird ein wechselseitiger Austausch der Elementarteile aller Atome bewirkt. [188] Es ist daher vollkommen dieser Ansicht entsprechend, daß, wenn z. B. zwei oder mehrere der in der Mitte dieser Reihe befindlichen Wasseratome, — + — +, in einen solchen Zustand versetzt werden, in welchem sie sich **nicht mehr**

frei bewegen und ihre Elementarteile mit den zunächst liegenden austauschen können, sie, je nachdem das zunächst die freien Wasserflächen berührende Elementaratom + oder — hat, Sauerstoff oder Wasserstoff gasförmig entwickeln werden, indem die Wirkung, die vorher **kontinuierlich** stattfand, jetzt **abgebrochen** erscheint und dadurch erst **sichtbar** wird. Dies ist gerade der Fall mit der höchst dünnen, zwischen den Glasflächen der geplatzten Röhre eingeengten Wasserschicht.

§ 6.

Auch stimmt diese Tatsache über alle Maßen glücklich mit der in § 46 der vorhergehenden Abhandlung aufgestellten Hypothese überein, daß in dem **flüssigen** Wasser ein beständiger molekularpolarischer Austausch in sich selbst stattfinde, eine Hypothese, die übrigens mehrere bisher unbefriedigend erklärte Phänomene sehr befriedigend erklärt; denn es ergibt sich daraus offenbar, daß, wenn man die stete molekularpolarische Bewegung der Elemente des Wassers verhindert, wie in der eingeengten Wasserschicht, das Wasser alsdann aufhört, sich wie ein zersetzbarer Leiter der zweiten Klasse zu verhalten und die Eigenschaften eines unzersetzbaren Leiters der ersten Klasse annimmt. Mit der Vernichtung seiner inneren Molekularbewegung hört auch gleichsam seine Lebendigkeit auf, und anstatt selbst mittels der Säule zersetzt zu werden, dient es nur zur Zersetzung seines noch lebendigen Selbst und wandelt es um in andere Formen des Lebens (Gas). Das tote, seiner molekularischen Selbstbewegung beraubte Wasser, das sich bei einer Temperatur über 0° R zwischen den Glasflächen der Röhre eingepreßt befindet, ist ein Äquivalent des in der Kälte zu Eis erstarrten, nur mit dem Unterschiede, daß ersteres (wahrscheinlich weil es noch so viel Molekularbeweglichkeit besitzt, daß sich die Elementarteile desselben polarisch ordnen können, ohne daß ein Austausch stattfindet) seine elektrische Leitkraft beibehalten hat, welche dem Eise mangelt. Würde das Eis diese Leitkraft besitzen, so würde es ohne Zweifel ebenfalls imstande sein, das flüssige Wasser zu zersetzen, wenn es nämlich als Pol der *Volta*schen Batterie darin getaucht werden würde. — Der Unterschied zwischen Leitern der ersten und Leitern der zweiten Klasse besteht also darin, daß letztere einer polarischen

Disposition ihrer heterogenen Elementarteile und eines wechselseitigen Molekularaustausches derselben fähig sind, wenigstens wenn sie sich zwischen zwei heterogenen Leitern der ersten Klasse befinden, die ersteren (nämlich in der ersten Klasse) dieses aber nicht vermögen. Es fragt sich jedoch, ob nicht auch die flüssigen Leiter der ersten Klasse, z. B. Quecksilber, einer solchen elementarpolarischen Disposition fähig wären, wenn sie als Zwischenleiter in Säulen angewandt werden würden, die aus so wirksamen Massen beständen, daß ein Element der Säule schon hinreichend wäre, den angewandten Zwischenleiter zu zersetzen, wie dies bei Anwendung des Wassers in den gewöhnlichen Säulen der Fall ist? —

[**189**] § 7.

Jetzt kehre ich nun wieder zu dem im § 4 beschriebenen Versuche mit der Silbersolution zurück. *Ritter* hat schon längst die Bildung des hyperoxydierten Silbers am + Pole wahrgenommen (dess. Abhandl. III. p. 341); er gibt als Kennzeichen desselben an, in Salzsäure gebracht, Chlorin mit Heftigkeit auszustoßen. Ich habe noch eine andere Eigenschaft daran bemerkt, die sehr charakteristisch ist. Sobald es nämlich mit flüssigem kaustischem Ammonium in Berührung gebracht wird, entsteht sogleich ein so gewaltsames Aufschäumen, daß sich die Flüssigkeit in einigen Sekunden mit einem weißen schaumigen Schwamm bedeckt, der sie ganz undurchsichtig macht. Man ist geneigt, diese Undurchsichtigkeit einem vermeintlichen Präzipitat zuzuschreiben, aus so zarten Gasbläschen besteht dieser Schaum. Betrachtet man ihn aber mit der Lupe, so sieht man deutlich, daß es Gas ist, und daß sich hier und da einige Hyperoxydteilchen raketenförmig in der Flüssigkeit hin und her bewegen und während dieser Bewegung Gas ausstoßen. Auch hört man ein Geräusch. Mit bewaffnetem Auge habe ich an dem hyperoxydierten, am Platinadrahte adhärierenden Silber dreiseitige Flächen deutlich erkannt, und die Kristalle scheinen mir Tetraeder zu sein. Sie haben einen metallischen, oder vielmehr graphitartigen Glanz. Mit Phosphor in Papier gewickelt entstand Entflammung des letzteren, als ich mit dem Hammer darauf schlug. An die Flamme eines Lichtes gebracht, dekrepitiert das Hyperoxyd, und es bleibt metallisches Silber zurück. Das Gas, das sich in Berührung mit Ammonium

entwickelt, rührt von Zersetzung des letzteren her und ist ohne Zweifel Stickgas.

§ 8.

Der erwähnte Versuch ist wirklich in mehr als einer Hinsicht wichtig. So ist es höchst auffallend, daß sich an der inneren Seite der Glasröhre, am Riß, der daselbst die Funktion des + Poles verrichtet und Sauerstoffgas entwickelt, nicht eine Spur von Hyperoxyd bildet, während sich doch dasselbe an dem + Pol absetzt, der durch den Platinadraht (*a*) repräsentiert wird. Der + Pol der inneren Glasfläche, am Riß, gab durchaus nur Gas, und nach Beendigung des Versuches goß ich die Flüssigkeit aus der Röhre vorsichtig aus und dagegen Liquor ammonii caustici hinein, ohne daß sich eine Spur von Gas entwickelt hätte. Auf dem Boden der Röhre hatte sich nur ein wenig vom Platinaminuspol hinabgestürztes, blätterförmiges, weißes Silber abgesetzt, aber kein Hyperoxyd. Selbst am Platinadraht des + Poles (*a*) wollte sich zuletzt, nachdem derselbe schon mit Hyperoxyd umzogen war, keins mehr bilden, und statt dessen fing auch er an, Gas zu geben. Aus dieser Erscheinung möchte ich schließen, daß die Platina (ein guter Leiter), als Metall, dem Hyperoxyd etwas Imponderables (+ E) abzugeben vermag, welches zu seiner Existenz absolut erforderlich ist, und welches ihm weder vom Hyperoxyd selbst, noch auch von der zwischen den Glasflächen eingeengten Wasserschicht (von weniger guten Leitern) im angeführten Falle erteilt werden kann.

Anmerkungen.

Christian Johann Dietrich Freiherr v. Grotthuß nahm in Rom den Vornamen *Theodor* an, unter dem er in der wissenschaftlichen Welt bekannt ist. Sein Vater *Dietrich Ewald* aus dem kurländischen Hause *Gross-Berken*, war ein hochgebildeter talentvoller Mann, Musikkenner und Klavierspieler und stand in stetem Briefwechsel mit *Emanuel Bach*, *Hiller* u. a. Auf einer Reise seiner Eltern nach Deutschland wurde der Sohn am 20. Januar (9. Jan. A. St.) 1785 in Leipzig geboren. Des Vaters Freund, *Christian Felix Weiße*, brachte als Patengeschenk eine für den Neugeborenen ausgefertigte Matrikel der Universität Leipzig. Der junge Musensohn wurde mit dem Zusatz »Lipsiensis« in das Verzeichnis der Studierenden aufgenommen. Schon 1786 starb der Vater, der Knabe wuchs auf einem kurländischen Landgute auf. Frühzeitig zeigte sich der Hang zur Naturwissenschaft, schon als Kind fertigte er sich seine Malfarben aus Pflanzenfarbstoffen und Metallsalzen selbst an. Chemische Schriften zogen ihn besonders an, doch verbot ihm solches sein Lehrer, der Chemie und Alchemie nicht zu unterscheiden wußte und dem strebsamen Knaben einmal alle Präparate vernichtete. Im Jahre 1803 ging *Grotthuß* nach Leipzig, besuchte sechs Monate die Vorträge *Hindenburgs* und *Becks* und wandte sich nach Paris. Er erhielt Erlaubnis zur Benutzung der polytechnischen Schule, hörte *Berthollet*, *Vauquellin*, *Hauy*, *Hassenfratz* und namentlich *Fourcroy*, den er ganz besonders rühmte. Im September 1804 war er gezwungen, als ein Krieg zwischen Frankreich und Rußland auszubrechen drohte, Paris zu verlassen. Über Marseilles und Livorno ging er nach Rom und bald darauf nach Neapel, wo er bis Ende 1805 blieb und zwei der fürchterlichsten Eruptionen des Vesuv erlebte. Aufsehen erregten damals Versuche von *Pacchiani*, der durch galvanische Zersetzung von Wasser Salzsäure am positiven Pol gefunden haben wollte. *Grotthuß*

mußte diese Versuche wiederholen und fand dabei andere Erscheinungen, die er in einer kurzen Schrift in Rom veröffentlichte und unter dem Titel: »Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique,« Rome 1805, 22 Seiten. Sie erschien in den Efemeridi die Roma, 1806, Nr. XII und in den Mitauer wöchentlichen Unterhaltungen, dann auch in den Annales de chimie, Band 58, P. 54—74, 1806. — Man findet sie auch englisch in Tillochs Phil. Mag., 25, p. 330 und im Rep. of arts, 9, p. 365. — deutsch zuerst in den »Physikalisch-chemischen Schriften« von *Grotthuß* (1820). Wir bringen sie deutsch wesentlich nach *Ostwalds* Übersetzung aus den Ann. de chim. Von dieser Arbeit sagt *Ostwald*: »Es ist die Schrift, durch die der Name *Grotthuß* vor allem berühmt wurde, und die den größten Einfluß auf die theoretischen Vorstellungen über Elektrolyse ausgeübt hat.« Das Problem der Wasseranalyse war bis dahin mit *Lavoisiers* Theorien unverträglich gewesen. Im Jahre 1806 ging *Grotthuß* zum zweitenmal nach Paris. Auf der Reise dahin wurde er nachts überfallen und ausgeplündert, verlor alles, sogar seine Sammlungen. Nach kurzem Aufenthalt kehrt er 1808 in die Heimat zurück und lebte auf seinem Gute *Geddutz*, das er eifrig selbst bewirtschaftete, während er immer noch die meiste Zeit seinen chemischen Forschungen widmete. Mit Ausnahme dreier Abhandlungen hat er alle Schriften hier auf dem Lande verfaßt, abgeschlossen von allem wissenschaftlichen Umgang. Schwer litt er an einem Unterleibsfehler, der in solchem Maße zunahm, daß er seinem Leben freiwillig ein Ende bereitete am 14. (26.) März 1822. — So hat er denn gleich vielen großen Männern, das verhängnisvolle Alter von 37 Jahren erreicht. Das Bildnis, das wir bringen, verdanken wir der Freundlichkeit der Verwaltung des kurländischen Provinzialmuseums in Mitau. Eine kurze Lebensbeschreibung, der wir auch die meisten Angaben entnahmen, enthält das Allgemeine Schriftsteller- und Gelehrten-Lexikon der Provinzen Livland, Esthland und Kurland von *J. Fr. v. Recke* und *K. Ed. Napiersky*, Mitau, 1829.

Verzeichnis der Schriften:

Physik.-chem. Forschungen, I, 4° Nürnberg, 1820. Verbind.-Verhältn. od. chem. Äquival.-Tafeln, fol. ib. 1821. —

Ann. de ch. et de phys.: Mém.*) sur la décomp. de l'eau et d. corps qu'elle contient en dissol. à l'aide de l'électr. galv., 21 p. (58, 1806). — De l'influence de l'électr. galv. sur l. végétations métall. 30 p. (63, 1807). — Combinaisons du P avec l. métaux et leurs oxides par voie humide, 23 p. (64, 1807).

Gehlen, Journ. f. Ch., Phys. & Miner.: Entfärbende Eigensch. d. schwefligs. Gases, 4 p. — Chem.-galv.**) Beob. 7 p. (7, 1808). — Opt. Vers. mit d. Prisma, 14 p. — Kork-, Äpfel- und Benzoesäure, 6 p. (8, 1809). — Elektriz., die sich bei Zustandsänder. d. Wassers entwickelt, 7 p. — Über Wasserstoffphosphor, 2 p. — Synthese d. Wassers, 14 p. (9, 1810).

Gilbert, Ann. d. Phys. und Chem.: Rechtfertigung seiner Versuche und Ansichten, die Grenze d. Entzündlichk. brennb. Gase betreff., gegen Davy, 25 p. (58, 1818). — Chem.***) Wirksamkeit d. Lichtes und der Elektr., 30 p. (61, 1819). — Unters. eines am 30. VI. 1820 im Dünaburgschen Kreise gefall. Meteorsteines, 34 p. (67, 1821). — *Davy's* Theorie d. Sicherungs-Lampe, 10 p. (69, 1821).

Scherer, Allg. nordische Ann. d. Chem.: Leichteste Meth., Wasser und and. Flüssigk. mit Äther und der Luftpumpe zum Gefrieren zu bringen, (2, 1819). — Neue Meth. mitt. einer einzigen Operation H_2S-Gas und Kohlens. aus Mineralwässern abzuscheiden, (4, 1820). — Verstärk.-mittel d. elektr. Wirk. bei Elektr.-Masch., (4, 1820). Notizen in 4 und 7.

Schweigger, Journ. d. Chem. und Phys.: Grenze d. Verbrennlichk. entzündl. Gasgemenge und d. Farbe d. elektr. Funk. in versch. Mitteln, 19 und 21 p. (3 und 4, 1811 und 12). — Die zufäll. Farben des Schattens und Newtons Farbentheorie, 23 p. (3). — Lichtersch. beim Abschießen e. Windbüchse, 2 p. (5, 1812). — Versuche und Ideen über das Brennen, über elektr. Leitungsfähigkeit versch. Gase, über Acidität und Alkalität, usw. 11 p. (9, 1813). — Analyse d. Tulpensamenstaubes, 20 p. (11, 1814). — Über Kristallisation 1 p. — Vegetabil. Stoffe, 45 p. (13, 1815). — Neuer†) Licht-

*) Auch Rom. 1805 und Mitau, 1806 und Gehlen Journ. 5 und vorlieg. Heft, S. 3–12.

**) Auch vorlieg. Heft, S. 13—18.

***) Dies ist ein Auszug aus den Jahresverhandl. d. Kurländ. Ges. f. Liter. und Kunst, I, eine Abhandlung, die in diesem Heft, S. 94—181 vollständig abgedruckt worden ist.

†) Abgedr. in vorlieg. Heft, S. 19—60.

sauger Chlorophan und Betracht. üb. Phosphoresc. und Farbe, 58 p. (14, 1815). — Beweis, daß bei Phosphoresc. durch Isolation Lichtsaugen stattfindet, 128 p. (15 id.). — Das Quellwasser zu Schmordau, 32 p. — Erklär. d. Zersetz. einiger Natronsalze mitt. Eisen und Kalk, 8 p. (18, 1816). — Zur*) Gesch. der von *Porrett* entdeckten Anthrazothionsäure, 47 p. — *Fe* v. *Mn* zu scheiden, 2 p. — Oxydirte Eisenblausäure, 1 p. — Merkw. Verbind. d. kohlens. Kalks m. Kalkhydrat, 2 p. (20, 1817). — Unters.**) einer schwarzen, papierart. Substanz, die am 31. I. 1686 in Rauden in Curland aus d. Atmosphäre niedergefallen ist, 15, 4 und 5 p. (26, 30 und 33, 1819—21). — Verhalten der lösl. dreifach-blausauren Salze gegen alkal. Metalllös., 2 p. (26). — Stöchiometrie d. zwei Arten von Phosphorwasserstoffgas, 5 p. — Merkw.***) Zersetz. des Wassers durch Wasser usw., 10 p. (28, 1820). — Phys.-chem. Versuche, 3 p. — Zwei†) neue Heilmittel, 7 p. (29, id.) — Zwei neue, den Elektromagnetismus betreff. Tatsachen, 10 und 5 p. (31 und 32, 1821). — Raumverhältnisse der gasförmigen Substanzen, 12 p. (33, id.).

1) *Zu den elektrochemischen Abhandlungen, S. 3, 13, 151 und 182.* Die Bedeutung der *Grotthuß*schen Theorie der elektrolytischen Erscheinungen ist bekannt. Mit einem Schlage war sie imstande, das den Zeitgenossen so unverständliche, getrennte Erscheinen der elektrolytischen Zersetzungsprodukte, sowie die Beschränkung der chemischen Vorgänge auf die Nähe der Elektroden zu erklären. Wie zeitgemäß und zutreffend die *Grotthuß*sche Theorie war, geht am besten aus der Tatsache hervor, daß sie — entgegen dem Schicksal so manchen anderen brauchbaren Gedankens — schon von den Zeitgenossen sofort widerspruchslos angenommen wurde. Schon im Jahre 1818 (vgl. S. 92 und 186) muß sich *Grotthuß* beklagen, daß er als Autor vergessen, während seine Theorie als »selbstverständlich« in die Lehrbücher übergegangen ist!

Auch abgesehen von dieser fundamentalen Grundidee, die *Grotthuß*' Namen unsterblich gemacht hat, finden wir in seinen elektrochemischen Arbeiten neben manchem Phantastischen

*) Abgedr. in vorlieg. Heft, S. 61—93.

**) Auch in Jahr.-Verh. d. Kurl. Ges. I und in *Gilberts* Ann. 67 und eine Notiz in *Schweiggers* Journ. 32.

***) Auch in Jahr.-Verh. der Kurl. Ges. I und in diesem Heft, S. 182—189.

†) Auch in Jahr.-Verh. d. Kurl. Ges. I.

eine ganze Reihe von Gedanken und Beobachtungen, die auch heute nach 100 Jahren ihr Interesse nicht verloren haben. So die Gedanken, daß die Elektrodenvorgänge Oxydationen oder Reduktionen sind (S. 5), daß umgekehrt Oxydations-Reduktionsvorgänge mit Elektrizitätsaustausch verknüpft sind (S. 171), daß chemische Vorgänge in letzter Linie elektrischer Natur sind (S. 17, 158, 166, 179), daß die richtig gemessenen elektrischen Spannungsunterschiede ein Maß für die chemische Affinität sind (S. 17 und 152—162, 169), daß in gewissen Fällen Reaktionsfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit parallel gehen (S. 165), daß im Inneren einer Lösung ein fortwährender Austausch zwischen den Atomen stattfindet (S. 12, 159, 166), und daß dieser Austausch nur dort hinfällig wird, wo die Flüssigkeit durch die Eintrittsstellen der Elektrizität unterbrochen wird (S. 165, 186), daß der gesamte Inhalt der Phlogistontheorie sich mit der *Lavoisier*schen Theorie vereinigen läßt, wenn man Phlogiston als identisch mit — E auffaßt (S. 172).

Auch manche andere nicht ausgereifte Gedanken sind historisch interessant. Wie nahe war z. B. *Grotthuß* den *Dalton*schen Ideen (S. 93). Wie leicht hätte er in konsequenter Verfolgung der Gedanken (S. 10 bzw. 16 und 171, 172) das später von *Faraday* entdeckte Gesetz 20 Jahre früher finden können.

Von den elektrochemischen Beobachtungen haben noch jetzt aktuelles Interesse die Bemerkung über passives Eisen (S. 168), über die metallische Leitung von Isolatorspalten (S. 186), über galvanische Versilberung, bzw. Vergoldung von Glas (S. 7, 164, 185) und manches andere.

Grotthuß war ein Forscher mit außerordentlich stark ausgebildeter wissenschaftlicher Phantasie, und so ist es erklärlich, daß manche seiner Ahnungen sich nicht verwirklicht, manche seiner Beobachtungen sich als unrichtig erwiesen hat. Immerhin geht er auch bei seinen kühnsten Spekulationen stets von experimentellen Tatsachen aus, und seine erkenntnis-theoretischen Anschauungen (vgl. z. B. S. 71, 77, 147) klingen häufig an die *Kirchhoff-Mach*sche Theorie der Wissenschaften an.

2) *Zu S. 11.* Diese Auffassung ist unrichtig. Einige Jahre später (1808) zeigte *Davy*, daß reines Wasser bei der Elektrolyse weder Säure, noch Base gibt. Die richtige Theorie der Säure-Alkalibildung bei der Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalisalzlösungen wurde im Jahre 1844 von *Daniell* und *Miller* geliefert.

3) *Zu S. 13.* Der Versuch gelingt keineswegs immer und bedarf der näheren Nachprüfung.

4) *Zu S. 16.* Im Original steht versehentlich »schwefelsaure«.

5) *Zu S. 17.* Diese Erörterungen zeigen, wie groß das Verdienst *Ohm*s um die Klärung dieser Angelegenheit war. Vgl. auch die Fußnote zu S. 168.

6) *Zu der Abhandlung S. 19—60.* Zu dieser Abhandlung schreibt der Herausgeber *Schweigger* am Schluß: »Wenn der Herr Verfasser der vorhergehenden Abhandlung, die so viele neue, höchst wichtige Tatsachen und interessante Ansichten enthält, nicht auf alles Rücksicht nahm, was neuerdings über denselben Gegenstand geschrieben wurde: so ist daran sein Aufenthaltsort Ursache, der ihm nicht erlaubte, mit der neuesten Literatur so schnell bekannt zu werden. Er selbst schreibt mir bei Übersendung dieser vortrefflichen Abhandlung, daß es ihm noch nicht gelungen sei, *Heinrich*s Schrift: Phosphoreszenz, zu erhalten.«

In der erwähnten Monographie *Heinrich*s finden sich in der Tat eine Reihe von Beobachtungen, die auch *Grotthuß* unabhängig gemacht hatte. Bei dem sehr breit angelegten Arbeitsplan *Heinrich*s ist von diesem mancherlei übersehen worden, was dem mehr in die Tiefe gehenden Scharfsinn *Grotthuß* nicht entging. So vor allem die Tatsache, daß die Phosphoreszenz durch Wärme [»Thermoluminiszenz« nach der Nomenklatur von *E. Wiedemann*] nur ein beschleunigter Ablauf der durch vorherige Belichtung erlangten Phosphoreszenz ist. (S. 54.) Der Satz, »daß Kälte das Lichteinsaugen, Wärme hingegen das Lichtausströmen begünstigt« (S. 25), wird jetzt meist *H. Becquerel* zugeschrieben. Von hohem Interesse erscheinen, trotz der phantastischen Zutaten, die Bemerkungen über die Beziehungen zwischen Licht und Elektrizität (S. 26, 39, 47, 48), zwischen Leitfähigkeit und Lichtabsorption resp. Isolationsfähigkeit und Farblosigkeit (S. 49). Äußerst originell ist endlich die Motivierung der Unzulänglichkeit der *Newton*schen Theorie des Lichtes zu einer Zeit, da die *Newton*sche Theorie noch die vorherrschende war (S. 34, 39, 45, 59).

7) *Zu S. 29, 59.* Die phosphoreszierenden »Erdalkalisulfide« enthalten tatsächlich stets Sulfit und Sulfat. Der wesentliche Bestandteil ist indes doch Sulfid.

8) *Zu S. 53.* Dieser Versuch bedarf der Bestätigung.

9) *Zu S. 53.* Bei der Auflösung von Chlorophan in Salz-

säure tritt ein chemischer Vorgang ein: Bildung undissoziierter Fluorwasserstoffsäure.

10) *Zu der Abhandlung S. 61—93.* Die Abhandlung über »Anthrazothionsäure«, d. i. Rhodanwasserstoffsäure, wurde wesentlich in Rücksicht auf die folgende Abhandlung (S. 94) aufgenommen. Es wird hier zum erstenmal das Ferrirhodanid beschrieben, dessen photochemische Eigenschaften in der folgenden Abhandlung ausführlich erörtert werden; auch die jetzt allbekannte Verwendbarkeit der Ferrirhodanidreaktion zum Nachweis von Eisenspuren wird hier zum erstenmal erwähnt.

Aber auch abgesehen hiervon bietet die Abhandlung als historisches Stimmungsbild manches Interessante. Wir sehen die unvollkommenen organisch-analytischen Methoden jener Zeit, die unsichere Kenntnis der Elementarzusammensetzung der einfachsten Stoffe, die noch ungenauer relativen Verbindungsgewichte, die noch unentwickelten Hilfsmittel zur Bestimmung der Konstitution, das zum Teil erfolglose Bestreben, die analytischen Ergebnisse der *Gay-Lussac-Humboldt*schen Volumentheorie anzupassen — und erhalten gerade durch diese Einblicke einen Maßstab für die Verdienste, die *Berzelius*, *Liebig*, *Wöhler*, *Avogadro-Cannizaro* um die Chemie sich erwarben.

Auch für die wissenschaftliche Denkweise *Grotthuß*' ist die Abhandlung äußerst charakteristisch: Auf Grund falscher Analysen (S. 74, 77, 82) zieht er weitgehende Schlüsse über die Zusammensetzung der Rhodanverbindungen. Er faßt sie als Derivate des Ammoniaks auf (S. 68, 80), sieht in der Ammoniakbildung beim Behandeln der Rhodanverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure (S. 66) eine Bestätigung seiner Ansicht und schreckt nicht vor der Konsequenz zurück, Säuren mit basischem Bestandteil (Ammoniak) annehmen zu müssen (S. 67, 90). Mit richtigem Instinkt ahnt er in den Amidosäuren derartige Ammoniakderivate und betont, daß der Begriff einer S ä u r e, einer Base, nur ein relativer ist (S. 91). Die quantitative Theorie dieser »amphoteren« Stoffe, wie sie *Berzelius* nannte, wurde erst in jüngster Zeit von *Bredig* und *Walker* gegeben.

11) *Zu S. 61, 67.* Die Bezeichnung »Schwefelblausäure« und die ihr zugrunde liegende Auffassung *Porret*s ist durchaus zutreffend.

12) *Zu S. 66.* Die Bildung von Ammoniumsalzen bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf stick-

stoffhaltige organische Stoffe ist eine sehr allgemeine Reaktion, die keine Rückschlüsse auf die Konstitution gestattet. Diese Reaktion bildet bekanntlich die Grundlage der *Kjeldahl*schen Stickstoffbestimmungsmethode.

13) *Zu S. 66, 68, 78.* Der gelbe Stoff, der bei der Oxydation von Rhodanverbindungen durch $KClO_3 + HCl$ oder durch Elektrolyse entsteht, ist nicht Schwefel, sondern der Farbstoff »Canarin« ($C_6N_4O_2H_4S_5$).

14) *Zu S. 72.* Die Lichtempfindlichkeit des Silberrhodanids ist hier zum erstenmal beschrieben.

15) *Zu S. 73.* Die Verwendbarkeit der Rhodanide zum Nachweis von Eisen ist hier zum erstenmal erwähnt.

16) *Zu S. 83.* Die analytischen Grundlagen S. 74—83 sind durchaus mangelhaft, daher die elementaranalytische Zusammensetzung falsch.

17) *Zu S. 83.* Es sind das die *Wollaston*schen Äquivalentgewichte mit der Basis: Sauerstoff = 10. Das Verhältnis der Äquivalentgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff, das wir heute als sehr nahe = 8 kennen, wurde damals = 7,54 angenommen.

18) *Zu der Abhandlung S. 94—151, 172—181.* Die Entdeckung des photochemischen Absorptionsgesetzes, »nur das Spektralgebiet kann photochemisch wirksam sein, welches vom lichtempfindlichen Stoff absorbiert wird«, wird jetzt ausnahmslos *Draper* (1843) zugeschrieben. Die vorliegende Abhandlung zeigt, daß dieses Verdienst einzig und allein *Grotthuß* zukommt. Bereits 24 Jahre vor *Draper* hat er das Gesetz deutlich ausgesprochen (S. 101) und durch Beobachtungen und Versuche bestätigt (S. 102, 103). Auch in anderen Beziehungen war *Grotthuß* seiner Zeit weit voraus: Gegenüber den Behauptungen *Ritter*s, *Heinrich*s u. a., daß Licht je nach dem Spektralbereich oxydierend oder reduzierend, chemisch oder thermisch wirke, betont *Grotthuß* mit Recht, daß eine Oxydation stets gleichzeitig mit einer Reduktion stattfindet (S. 99, 100), und daß die größere oder geringere Erwärmung resp. chemische Wirkung im Spektrum von der Farbe des absorbierenden Körpers abhängen müsse (S. 108, 113), ja er hält es für nicht möglich, daß jeder Wärmeentwicklung primär eine photochemische Lichtabsorption vorangeht (S. 141). Mit hohem Interesse lesen wir (S. 104) den Gedanken: »daß das farbige Licht diejenige Farbe der ihm ausgesetzten Körper zu zerstören sucht, die seiner eigenen entgegengesetzt ist, und daß es seine eigene

oder eine ihm analoge Farbe darin zu erhalten strebt«. Dieser Satz ist bekanntlich in neuester Zeit von *O. Wiener* (*Wiedemanns* Ann. 55, 1895) neu entdeckt und zur Grundlage einer Theorie der direkten Farbenphotographie verwendet worden.

Manches erscheint uns heute bei *Grotthuß* unverständlich und phantastisch, immerhin empfinden wir seine Auffassung der Wärme und des Lichtes als elektrischer Erscheinungen (S. 109, 111, 141), der photochemischen Vorgänge als elektrochemischer (S. 115), als geniale Prophetien, die zum Teil erst in allerneuester Zeit ihre wissenschaftliche Berechtigung und ihren experimentellen Inhalt erhalten haben.

19) *Zu S. 98.* Bei der Hydrolyse des Stannichlorids konnte *F. Kohlrausch* (Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 1900) keinen merklichen Einfluß des Lichtes finden.

20) *Zu S. 101.* Die Beobachtung von *Davy* ist nicht richtig. Chlorknallgas vereinigt sich tatsächlich am schnellsten im violetten und ultravioletten Licht.

21) *Zu S. 108.* Man vergleiche den analogen, auf die gleiche Erscheinung angewandten Gedanken *E. Baurs* (Zeitschrift f. physik. Chemie 45, 625; 1903): Die Veränderung eines reizbaren Gebildes erfolgt in dem Sinn, daß der Reiz kein Reiz mehr ist.

22) *Zu S. 122, 125.* Es gab damals bereits chemische Photometer (*Saussure* Mem. Turin. IV, 1790).

23) *Zu S. 136 ff.* Der von *Grotthuß* entdeckte, beschleunigende Einfluß von (brechbarem) Licht auf Oxydationen durch freien Sauerstoff, ist, wie wir jetzt wissen, eine sehr allgemeine Erscheinung (photochemische Sauerstoffaktivierung). Vgl. hierüber z. B. die Monographie von *K. Engler* und *J. Weissberg* »Über Autoxydation« 1904.

24) *Zu S.142.* Die von *Grotthuß* für seine photochemischen Versuche benutzte alkoholhaltige Jodstärke ist ein derartiges Beispiel.

25) *Zu S. 14, 16, 92, 111, 157, 167, 186.* Vorl. Heft Abhandl. S. 3.

26) *Zu S. 107, 108, 111, 112, 141.* Vorl. Heft Abh. S. 19.

27) *Zu S. 168.* Vorl. Heft Abh. S. 13.

28) *Zu S. 116.* Vorl. Heft Abh. S. 61.



Inhalt.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Nr. 72. **G. Kirchhoff** und **R. Bunsen**, Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen. (1860.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 2 Tafeln und 7 Textfiguren. (74 S.) ℳ 1.40.

» 76. **F. E. Neumann**, Theorie der doppelten Strahlenbrechung, abgeleitet aus den Gleichungen der Mechanik. (1832.) Herausgegeben von A. Wangerin. (52 S.) ℳ —.80.

» 79. **H. v. Helmholtz**, 2 hydrodynamische Abhandlungen. I. Über Wirbelbewegungen. (1858.) — II. Über discontinuirliche Flüssigkeitsbewegungen. (1868.) Herausg. von A. Wangerin. (80 S.) ℳ 1.20.

» 80. —— Theorie der Luftschwingungen in Röhren mit offenen Enden. (1859.) Herausgegeben von A. Wangerin. (132 S.) ℳ 2.—.

» 81. **Michael Faraday**, Experimental-Untersuchungen über Elektricität. I. u. II. Reihe. Entdeckg. d. Induktion. (1832.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit 41 Textfiguren. (96 S.) ℳ 1.50.

» 86. —— —— III. bis V. Reihe. Elektrolyse. (1833.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit 15 Textfiguren. (104 S.) ℳ 1.60.

» 87. —— —— VI. bis VIII. Reihe. Elektrolyse. (1834.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit 48 Textfiguren. (180 S.) ℳ 2.60.

» 96. **Isaac Newton**, Optik. (1704.) Übersetzt und herausgegeben von William Abendroth. I. Buch. Mit dem Bildnis von Sir Isaac Newton und 46 Textfiguren. (132 S.) ℳ 2.40.

» 97. —— —— II. u. III. Buch. Mit 12 Textfiguren. (156 S.) ℳ 2.40.

» 99. **R. Clausius**, Über die bewegende Kraft der Wärme. (1850.) Herausg. von Max Planck. Mit 4 Textfiguren. (55 S.) ℳ —.80.

» 100. **G. Kirchhoff**, Emission und Absorption: 1. Fraunhofersche Linien. (1859.) — 2. Zusammenhang zwischen Emission und Absorption. (1859.) — 3. Verhältniss zwischen dem Emissions- u. Absorptionsvermögen der Körper für Wärme u. Licht. (1860—1862.) Herausg. von Max Planck. Mit dem Bildnis von G. Kirchhoff u. 5 Textfiguren. (41 S.) ℳ 1.—.

» 101. —— —— Abhandl. über mechan. Wärmetheorie: 1. Ein Satz der mechan. Wärmetheorie und Anwendungen. (1858.) — 2. Spannung des Wasserdampfes bei Temperaturen, die dem Eispunkte nahe sind. (1858.) — 3. Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser u. Schwefelsäure. Herausgeg. von Max Planck. (48 S.) ℳ —.75.

» 102. **James Clerk Maxwell**, Physikalische Kraftlinien. Herausgegeben von L. Boltzmann. Mit 12 Textfiguren. (147 S.) ℳ 2.40.

» 106. **D'Alembert**, Dynamik. (1743.) Übersetzt und herausgegeben von Arthur Korn. Mit 4 Tafeln. (210 S.) ℳ 3.60.

» 109. **Riccardo Felici**, Mathematische Theorie der elektro-dynamischen Induction. Übersetzt von B. Dessau. Herausg. von E. Wiedemann. (121 S.) ℳ 1.80.

» 114. **Allessandro Volta**, Briefe über thierische Elektricität. (1792.) Herausg. von A. v. Oettingen. (162 S.) ℳ 2.50.

» 115. **Horace Bénédicte de Saussure**, Hygrometrie. I. Heft. (1783.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit einer Tafel u. Vignette. (168 S.) ℳ 2.60.

» 118. **Alessandro Volta**, Untersuchungen über den Galvanismus. (1796 bis 1800.) Herausgeg. von A. v. Oettingen. (99 S.) ℳ 1.60.

» 119. **Horace Bénédicte de Saussure**, Hygrometrie. II. Heft. (1783.) Herausgegeben von A. v. Oettingen. Mit 2 Textfiguren. (170 S.) ℳ 2.40.

Nr. 124. H. Helmholtz, Abhandlungen zur Tl
von Dr. Max Planck. (84 S.) ℳ

» 126. Michael Faraday, Experimental-Ui
Herausgegeben von A. v. Oettingen. IX. bis XI. Reihe. (1835.)
Selbstind. u. Dielectr. Mit 15 Textfiguren. (104 S.) ℳ 1.80.

» 128. —— —— Herausg. von A. v. Oettingen. XII. und XIII. Reihe. (1838.) Arten d. Entladung. Mit 29 Textfiguren. (133 S.) ℳ 2.—.

» 131. —— —— Herausg. von A. v. Oettingen. XIV. und XV. Reihe. Arten d. Entladung. Mit 2 Textfiguren. (48 S.) ℳ —.80.

» 132. **Thomas Andrews,** Kontinuität der gasförmigen und flüssigen Zustände der Materie und über den gasförmigen Zustand der Materie. Herausg. von A. v. Oettingen und Kenji Tsuruta aus Japan. Mit 12 Textfiguren. (82 S.) ℳ 1.40.

» 134. **Michael Faraday,** Experimental-Untersuchungen über Elektrizität. Herausgegeben von A. v. Oettingen. XVI. u. XVII. Reihe. (1840.) Gegen Contacttheorie. Mit 18 Textfiguren. (103 S.) ℳ 1.60.

» 136. —— —— XVIII. und XIX. Reihe. (1843 u. 1846.) Dampfelektr.-Masch. u. Drehg. d. Polaris.-Ebene. Mit 11 Textfiguren. (58 S.) ℳ 1.20.

» 138. **Christian Huygens,** Bewegungen der Körper durch den Stoß. Über die Zentrifugalkraft. Herausgegeben von Felix Hausdorff. Mit 49 Textfiguren. (79 S.) ℳ 1.40.

» 139. **C. M. Guldberg,** Thermodynamische Abhandl. über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte. Drei Abhandlungen aus den Jahren 1867, 1868, 1870, 1872. Aus dem Norwegischen übersetzt und herausgeg. von R. Abegg. Mit 9 Textfiguren. (85 S.) ℳ 1.50.

» 140. **Michael Faraday,** Experimental-Untersuchungen über Elektrizität. Herausgegeben von A. v. Oettingen. XX. bis XXIII. Reihe. (1846, 1849, 1850.) Diamagnet. u. Kristallmagnetismus. Mit 11 Textfiguren. (174 S.) ℳ 3.—.

» 142. **Wilhelm Weber u. Rudolf Kohlrausch,** Fünf Abhandlungen über absolute elektrische Strom- und Widerstandsmessung. Herausgeg. v. Friedrich Kohlrausch. Mit 2 Bildnissen. (116 S.) ℳ 1.80

» 144. **Johannes Kepler,** Dioptrik. (Augsburg 1611.) Übersetzt und h
von Ferdinand Plehn. Mit 43 Textfiguren. (114 S.) ℳ

» 147. **Johann Benedikt Listing,** Beitrag zur physiolog. Optik
gegeben von Prof. Dr. Otto Schwarz. Mit einem
2 lithograph. Tafeln. (52 S.) ℳ 1.40.

» 150. **Joseph Fraunhofer,** Bestimmung des Brechu
zerstreuungs-Vermögens verschied. Glasarten i
vollkommnung achromatischer Fernröhre. H
Oettingen. Mit einem Bildnis, 6 Figure
auf einer Tafel. (36 S.) ℳ 1.20.

» 152. **Theodor von Grotthuß,** Abhan
Licht. Herausgegeben von R.
Mit einem Bildnis und 5 Text

» 157. **August Toepler,** Beobac
Methode. Ein Beitrag zu
A. Witting. Mit ein
ℳ 1.50.

» 158. —— Beobachtu
von A. Wittin

